



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Struktura elektronowa, własności termodynamiczne i termoelektryczne ciężkofermionowych układów o strukturze klatkowej typu $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ i $\text{Ce}_3\text{M}_3\text{Sb}_4$, gdzie M jest metalem d-elektronowym

Author: Piotr Witas

Citation style: Witas Piotr. (2017). Struktura elektronowa, własności termodynamiczne i termoelektryczne ciężkofermionowych układów o strukturze klatkowej typu $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ i $\text{Ce}_3\text{M}_3\text{Sb}_4$, gdzie M jest metalem d-elektronowym. Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Instytut Fizyki
im. Augusta Chełkowskiego

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Struktura elektronowa, własności termodynamiczne
i termoelektryczne ciężkofermionowych układów
o strukturze klatkowej typu $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ i $\text{Ce}_3\text{M}_3\text{Sb}_4$, gdzie M
jest metalem d-elektronowym**

mgr Piotr Witas

PROMOTOR:

prof. zw. dr hab. Andrzej Ślebarski

KATOWICE 2017

Składam serdeczne podziękowania dla mojego Promotora, Profesora Andrzeja Ślebarskiego, za cenne uwagi przekazywane w dużym spokoju, za wszechstronną pomoc, która była dużym wsparciem podczas pisania tej pracy, a także za cały poświęcony czas

Dziękuję również Doktorowi habilitowanemu Jerzemu Gorausowi za podsuwanie nowych pomysłów, cenne uwagi i poświęcony dla mnie czas oraz pozostałym członkom grupy badawczej Doktorowi Marcinowi Fijałkowskiemu i Magistrowi Lechowi Kalinowskiemu za współpracę

Ponadto chciałbym podziękować wszystkim Kolegom i Koleżankom za owocne dyskusje, które istotnie wpłynęły na mój rozwój naukowy i pozanaukowy

Spis treści

| | |
|---|----|
| I. WSTĘP TEORETYCZNY | 1 |
| 1. Wprowadzenie | 1 |
| 2. Zagadnienia teoretyczne | 3 |
| 2.1. Układy f-elektronowe | 3 |
| 2.1.1. Związki ciężkofermionowe | 3 |
| 2.1.2. Efekt Kondo i sieć Kondo | 4 |
| 2.1.3. Diagram Doniacha | 8 |
| 2.1.4. Nielandauowska ciecz Fermiego | 9 |
| 2.1.5. Efekt pola krystalicznego | 11 |
| 2.1.6. Układy typu $Ce_3M_4Sn_{13}$ | 12 |
| 3.1. Termoelektryczność | 13 |
| 3.1.1. Efekty termoelektryczne | 13 |
| 3.1.2. Moduł termoelektryczny i jego wydajność | 15 |
| 3.1.3. Termosiła i przewodnictwo elektryczne | 17 |
| 3.1.4. Przewodnictwo cieplne | 18 |
| 3.1.5. Układy typu $Ce_3M_3Sb_4$ | 20 |
| II. WYKAZ ARTYKUŁÓW STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ WRAZ Z ICH OMÓWIENIEM I OŚWIADCZENIAMI WSPÓŁAUTORÓW | 21 |
| 4. A1: Struktura elektronowa i badania niskotemperaturowe $Ce_{1-x}La_xRh_4Sn_{13}$ | 21 |
| 4.1. Cel badawczy | 21 |
| 4.2. Opis rezultatów | 22 |
| 4.3. Prezentacja artykułu wraz z oświadczeniami współautorów | 24 |
| 5. A2: Badania oporu elektrycznego ciężkofermionowych związków klatkowych $Ce_3M_4Sn_{13}$ ($M = Co, Rh, Ru$) pod wysokim ciśnieniem | 38 |

| | |
|--|------------|
| 5.1. Cel badawczy | 38 |
| 5.2. Opis rezultatów..... | 38 |
| 5.3. Prezentacja artykułu wraz z oświadczeniami współautorów..... | 40 |
| 6. A3: Własności termoelektryczne ciężkofermionowego związku | |
| Ce₃Co₄Sn₁₃..... | 51 |
| 6.1. Cel badawczy | 51 |
| 6.2. Opis rezultatów..... | 51 |
| 6.3. Prezentacja artykułu wraz z oświadczeniami współautorów..... | 53 |
| 7. A4: Weryfikacja półprzewodnikowego zachowania Ce₃Cu₃Sb₄ | 60 |
| 7.1. Cel badawczy | 60 |
| 7.2. Opis rezultatów..... | 60 |
| 7.3. Prezentacja artykułu wraz z oświadczeniami współautorów | 62 |
| 8. A5: Wpływ mikrostruktury na własności termoelektryczne związku | |
| Ce₃Cu₃Sb₄..... | 75 |
| 8.1. Cel badawczy | 75 |
| 8.2. Opis rezultatów..... | 75 |
| 8.3. Prezentacja artykułu wraz z oświadczeniami współautorów..... | 77 |
| III. Podsumowanie | 91 |
| IV. Bibliografia | 93 |
| V. Lista opublikowanych prac..... | 104 |

I. WSTĘP TEORETYCZNY

1. Wprowadzenie

Fizyka ciała stałego od lat próbuje wyjaśnić niezwykle szeroką gamę zjawisk w niezliczonej ilości materiałów, od prostych metali, półprzewodników i izolatorów, aż po znacznie trudniejsze w opisie układy z silnie skorelowanymi elektronami. Podstawą wielu zachowań w materiałach skorelowanych, jak np. przemiana izolator-metal (przejście Motta), jest ewolucja od opisu układu elektronów zlokalizowanych na atomach do stanu, gdzie te elektrony są prawie swobodne (proces delokalizacji). W klasycznych metalach zachowanie elektronów jest opisywane z zaniedbaniem ich wzajemnych oddziaływań. Są one traktowane kolektywnie, co znacznie upraszcza badania teoretyczne nad własnościami układu. Takim przykładem jest opis gazu Fermiego, gdzie układ nieoddziałujących fermionów podlega statystyce Fermiego-Diraca. Mówiąc natomiast o materiałach ciężkofermionowych mamy na myśli układy o otwartych powłokach d lub f , w których elektrony obsadzają bardzo wąskie, silnie zlokalizowane orbitale. Prowadzi to do powstania silnych wzajemnych oddziaływań pomiędzy elektronami, które nie mogą być już traktowane jako klasyczny gaz Fermiego. Te silne oddziaływania kulombowskie są porównywalne z energią wiązania elektronu w paśmie i prowadzą do zaistnienia zupełnie nowych efektów i zjawisk, takich jak: stan izolatora Kondo, sieć Kondo, przejście metal-izolator, fluktuująca walencyjność, szkło spinowe, nadprzewodnictwo, czy landauowska i nielandauowska ciecz Fermiego w obecności kwantowego punktu krytycznego QCP (ang. *Quantum Critical Point*). W takich materiałach odpychające oddziaływanie kulombowskie w zlokalizowanych powłokach elektronowych skutkuje zwiększeniem masy efektywnej elektronu, nawet o trzy rzędy wielkości w stosunku do jego masy spoczynkowej. Te cechy w znacznym stopniu determinują strukturę elektronową, jak i własności termodynamiczne i transportowe silnie skorelowanych układów, szczególnie w zakresie niskich temperatur.

Intensywnie badaną grupą materiałów ciężkofermionowych są związki międzymetaliczne ceru (Ce), o konfiguracji elektronowej $[Xe]4f^15d^16s^2$. Podczas gdy większość lantanowców posiada 3 elektrony na powłoce walencyjnej, cer wykazuje przejście $4f^15d^16s^2 \rightarrow 4f^05d^26s^2$ z towarzyszącą zmianą wartościowości $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$. Dla znanych układów ciężkofermionowych, w wyniku efektu hybrydyzacji stanów $4f^1$ z elektronami

przewodnictwa, tworzy się stan fluktuującej wartościowości i dochodzi do ułamkowego obsadzenia powłoki 4f. Przejście fazowe ze stanów zlokalizowanych do zdelokalizowanych jest zjawiskiem kolektywnym i wynika z konkurencji pomiędzy energią kinetyczną elektronów w paśmie a ich wzajemnym odpychaniem. Do „klasycznych” układów ciężkofermionowych na bazie ceru można zaliczyć m. in. CeAl_3 [1], CeCu_2Si_2 [2], czy CeRu_2Si_2 [3]. W ostatnich 20-tu latach odkryto nowe nielandauowskie ciecze kwantowe superciężkich kwazicząstek w obszarze kwantowego punktu krytycznego, np. dla $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ [4] przy $x \approx 0.1$ oraz z możliwym nadprzewodnictwem o charakterze trypletowym (np. UGe_2 [5], CeCoIn_5 [6], CeIn_3 [7]).

W materiałach ciężkofermionowych, m. in. dzięki korelacjom f-elektronowym, formuje się wąskie pasmo w gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego, które prowadzi do podwyższonego współczynnika Seebeck’a, zwanego także termosilą (S). Wielkość ta określa stosunek różnicy potencjałów wytworzony pomiędzy dwoma punktami o zadanej różnicy temperatur ($S = -\Delta V / \Delta T$). Wielkość S jest proporcjonalna do gradientu gęstości stanów (DOS – *density of states*) na poziomie Fermiego i znacząco decyduje o wydajności termoelektrycznej materiału $ZT = S^2 T / \kappa \rho$ (ang. *Figure of merit*), gdzie κ jest przewodnictwem cieplnym, a ρ opornością właściwą. Gradient DOS na poziomie Fermiego uwarunkowany jest ulokowaniem piku DOS w paśmie, bardzo często potrzebna jest więc modyfikacja chemiczna materiału, tak aby uzyskać optymalne parametry, zarówno S jak również κ i ρ . Posiadając dwa rodzaje materiałów termoelektrycznych (o przewodnictwie dziurowym i elektronowym) możemy skonstruować ogniwo termoelektryczne, które jest w stanie zamieniać energię cieplną w elektryczną i na odwrót (ogniwo Peltiera). Dobrymi materiałami termoelektrycznymi są Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , PbTe , w których współczynnik $ZT > 1$ ($ZT \approx 1$ stanowi umowną granicę przydatności materiału termoelektrycznego). Niestety wadą wymienionych materiałów jest zawartość stosunkowo drogiego i równocześnie toksycznego telluru (lub selenu w przypadku Bi_2Se_3). Poszukiwania nowych materiałów termoelektrycznych obejmują m.in. związki Ce z efektem silnych korelacji elektronowych jak CeNiSn , CeRhSb , skuterudyty RM_4X_{12} (R – ziemia rzadka, M – metal przejściowy, X – półmetal) i ich pochodne, dla których oczekiwana jest duża wartość S oraz słabe cieplne przewodnictwo elektronowe (izolatory Kondo). Skomplikowana budowa krystaliczna tego typu związków daje możliwość manipulowania własnościami termoelektrycznymi m. in. poprzez obniżenie wartości przewodnictwa cieplnego. W obrębie komórki elementarnej atomy X tworzą klatki, w środku których uwięzione atomy mogą swobodnie

drgać, pod warunkiem, że siła ich wiązania z atomami X jest słaba. Takie zjawisko nazywane jest „rattlingiem”. Prowadzi ono do rozpraszania fononów i objawia się obniżoną przewodnością termiczną. Tak więc materiały ciężkofermionowe są interesujące nie tylko z punktu widzenia badań podstawowych, biorąc pod uwagę egzotykę zachodzących w nich zjawisk, ale również pod względem potencjalnego wykorzystania ich własności termoelektrycznych.

Niniejszą rozprawę doktorską stanowi zbiór pięciu artykułów A1-A5 opublikowanych w prestiżowych czasopismach naukowych opatrzonych krótkim opisem. Zbiór prac poprzedzony jest omówieniem podstawowych zagadnień teoretycznych związanych z tematem badań. Celem prezentowanych prac były kompleksowe badania struktury elektronowej, własności termodynamicznych, magnetycznych i termoelektrycznych związków $Ce_3M_4Sn_{13}$, gdzie M to Co, Rh, Ru oraz $Ce_3M_3Sb_4$, gdzie M to Cu i Ni.

2. Zagadnienia teoretyczne

2.1. Układy f-elektronowe

2.1.1. Związki ciężkofermionowe

Jednym z pierwszych materiałów, w którym zaobserwowano zachowanie ciężkofermionowe był $CeAl_3$ [8]. Związki z superciężkimi elektronami wykazują całą gamę egzotycznych efektów, które stanowią obiekt badań fizyki ciała stałego już od kilkudziesięciu lat. Ich cechą wspólną jest duża wartość masy efektywnej elektronów $m^* \approx 10^3 m_0$, gdzie m_0 to masa spoczynkowa elektronu [9]. Masa efektywna może być wyznaczona na podstawie elektronowego ciepła właściwego. Generalnie, w metalach, dla temperatur poniżej temperatury Debye’a, całkowite ciepło właściwe możemy wyrazić wzorem:

$$C = \gamma T + \beta T^3,$$

gdzie $\gamma = V_m k_F k_B^2 m^* / 3\hbar^2$ stanowi wkład elektronowy (współczynnik Sommerfelda), V_m to objętość molowa, k_F to wektor Fermiego, a β jest proporcjonalne do wkładu fononowego. W klasycznych metalach wartość

$$\gamma_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{C(T)}{T} \approx 1 - 10 \frac{mJ}{mol K^2},$$

natomiast w układach ciężkofermionowych

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{m^*}{m_0} \approx 10^2 - 10^3.$$

Silne oddziaływania pomiędzy elektronami wiążą się również ze „wzmocnioną” podatnością magnetyczną Pauliego elektronów przewodnictwa χ_P oraz dużym współczynnikiem A w wyrażeniu na opór elektryczny [9]:

$$\rho = \rho_0 + AT^2.$$

Zależność pomiędzy podatnością Pauliego, a ciepłem właściwym opisuje współczynnik Wilsona:

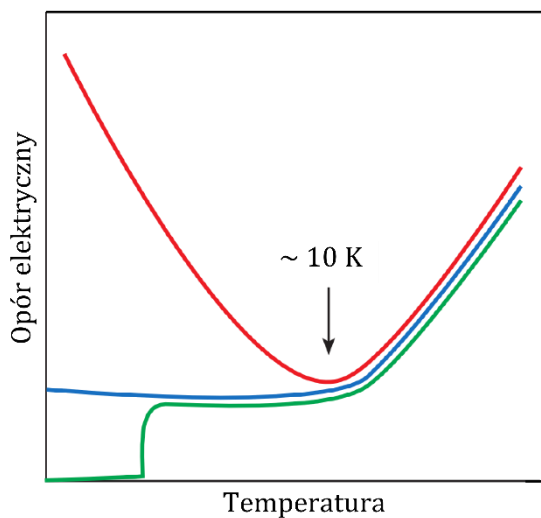
$$R_w = \frac{\pi^2 k_B \chi_P}{3 \mu_0 \mu_B^2 \gamma}.$$

W przypadku układów nieoddziałujących $R_w \approx 1$, natomiast dla ciężkich fermionów przyjmuje wartości w zakresie 2-5 [10].

Klasycznymi przykładami związków ciężkofermionowych są m. in. wspomniane już CeAl_3 [1,8,11,12] i CeCu_2Si_2 [2,13–15], jak również CeCu_6 [16–18], YbA_3 [19–21], UPt_3 [22–24], czy UBe_{13} [25,26].

2.1.2. Efekt Kondo i sieć Kondo

Efekt Kondo został po raz pierwszy zaobserwowany przez grupę de Haas’a w 1934 roku [27]. Zjawisko to polega na pojawieniu się minimum oporu elektrycznego (poniżej



Rys. 1. Zależność oporu elektrycznego dla metali (kolor niebieski), nadprzewodników (kolor zielony) oraz metali z domieszką magnetyczną (kolor czerwony) [29].

temperatury Kondo) w wyniku rozpraszania elektronów przewodnictwa na domieszkach magnetycznych. Pierwsza obserwacja efektu Kondo dotyczyła złota, miedzi i ołowiu zanieczyszczonych śladowymi ilościami pierwiastków magnetycznych. W czystych metalach opór elektryczny w zakresie temperatur $T \ll \theta_D$ (θ_D – temperatura Deby’a) możemy opisać wzorem $\rho(T) = \rho_0 + \rho_l(T)$, gdzie $\rho_l \sim T^5$, a ρ_0 jest oporem resztkowym związanym z obecnością defektów w sieci krystalicznej. Wartość ρ_l jest wkładem pochodzącym od

oddziaływań elektron-fonon. Wartość oporu resztkowego rośnie wraz z liczbą defektów. W metalach z domieszkami o niezerowym momencie magnetycznym opór elektryczny spełnia temperaturową zależność Grüneissena $\rho = \rho_0 + \rho_l$, natomiast poniżej charakterystycznej dla układu temperatury Kondo, T_K , $\rho \sim -\ln T$ (Rys. 1). Pierwsze wyjaśnienie tego zjawiska podał J. Kondo w 1964 r. [28]. Kondo zastosował rachunek perturbacyjny, w którym uwzględnione poprawki dały dodatkowy człon logarytmiczny w wyrażeniu na opór elektryczny

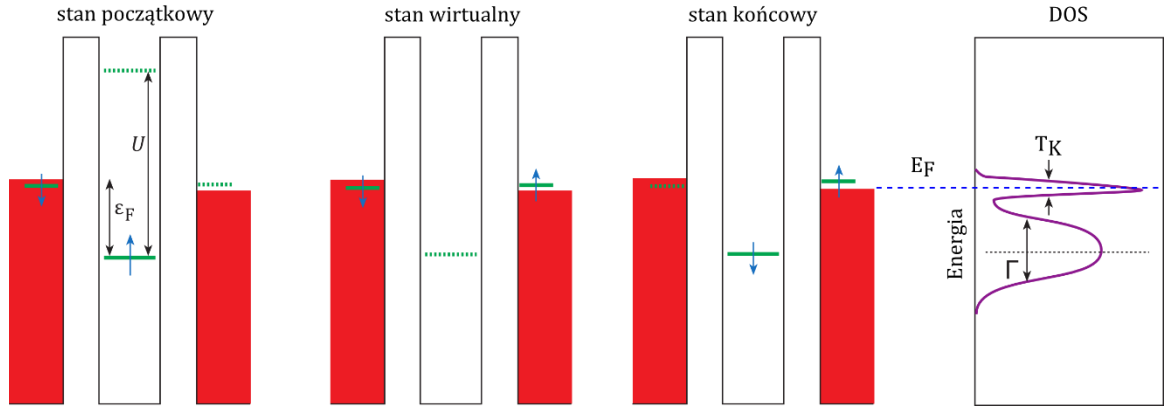
$$\rho = \rho_0 + AT^2 + bT^5 + c_m \ln \frac{\mu}{T},$$

gdzie kolejne człony reprezentują odpowiednio: opór resztkowy, człon wynikający z własności cieczy Fermiego, wkład do oporu od rozpraszania na drganiach sieci oraz wkład związany z efektem Kondo, a A , b , c_m i μ to stałe. Rozpraszanie na domieszkach magnetycznych rośnie wraz z obniżaniem temperatury, w przeciwieństwie do rozpraszania na fononach, co skutkuje pojawieniem się minimum w oporze elektrycznym. W modelu wyrażenie $\ln(\mu/T)$ przewiduje нефизyczny wzrost oporu do ∞ w $T = 0$. Teoria daje poprawny opis oporności elektrycznej wyłącznie dla $T > T_K$ [29].

Pełniejszy opis zachowania domieszek magnetycznych w metalach umożliwił model zaproponowany przez P. W. Andersona w 1961 roku [30]. W modelu tym, zlokalizowane elektrony z powłok d lub f oddziałują ze zdelokalizowanymi elektronami z powłok s i p (elektrony przewodnictwa). Oddziaływanie to można zapisać przy pomocy hamiltonianu Andersona

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k,\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_F n_{d,\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{k,\sigma} (V_{kd} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + V_{kd}^* c_{d\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma}),$$

gdzie: $c_{k\sigma}(c_{k\sigma}^{\dagger})$ – operator anihilacji (kreacji) elektronu w paśmie przewodnictwa o wektorze falowym \vec{k} i spinie σ , $c_{d\sigma}(c_{d\sigma}^{\dagger})$ – operator anihilacji (kreacji) zlokalizowanego elektronu d (lub f) domieszki, $n_{k,\sigma}$ i $n_{d,\sigma}$ – operatory liczby cząstek, ϵ_k – energia elektronu przewodnictwa, ϵ_F – energia stanu związanego domieszki, U – energia odpychania kulombowskiego na węzle pomiędzy dwoma elektronami o różnych spinach, a $V_{kd} = \langle \psi_f | V | \psi_k \rangle$ jest elementem macierzowym, który opisuje hybrydyzację orbitali zlokalizowanych z pasmem przewodnictwa.



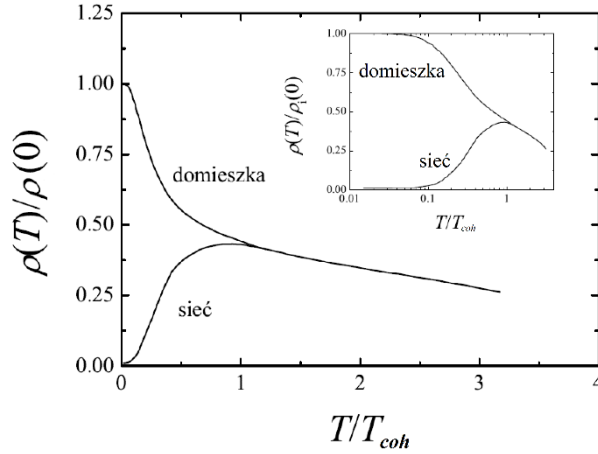
Rys. 2. Schemat ilustrujący mechanizm mieszania się stanów zlokalizowanych ze zdelokalizowanymi w modelu Andersona [29].

Mechanizm efektu Kondo w modelu Andersona pokazano na Rys. 2. Początkowo elektron domieszki magnetycznej zajmuje stan związany poniżej poziomu Fermiego. Następnie, przeskakuje do wolnego stanu na powierzchni Fermiego, tworząc wirtualny stan singletowy. Ponieważ energia ε_F potrzebna, by doszło do takiego zdarzenia wynosi zazwyczaj od 1 do 10 eV, klasycznie byłoby to niemożliwe bez dostarczenia energii z zewnątrz. Zasada nieoznaczoności Heisenberga pozwala jednak na pojawienie się takiego stanu w czasie $\sim \varepsilon_F/|\hbar|$, gdzie \hbar to stała Plancka. W tym samym czasie elektron z pasma przewodnictwa musi obsadzić pusty stan domieszki, przy czym może on posiadać przeciwny spin [29]. Inaczej mówiąc, stan początkowy i stan końcowy domieszki mogą mieć różne spiny. Ciąg takich zdarzeń z wymianą spinu efektywnie prowadzi do powstania wąskiego maksimum w gęstości stanów o szerokości rzędu $k_B T_K$ na poziomie Fermiego (tzw. rezonans Kondo). Ponieważ własności fizyczne materiału są bardzo wrażliwe na strukturę elektronową na poziomie Fermiego, rezonans Kondo silnie zmienia zachowanie tego typu układów w niskich temperaturach.

Ze wzrostem ilości domieszek następuje przejście od efektu Kondo na domieszce do efektu „sieci Kondo”, gdzie węzły magnetyczne tworzą podsieć jonów w sieci krystalicznej. Sieć Kondo dobrze opisuje periodyczny model Andersona:

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k,\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_F n_{d,\sigma} + U \sum_d n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{k,d,\sigma} (V_{kd} c_{k\sigma}^+ c_{d\sigma} + V_{kd}^* c_{d\sigma}^+ c_{k\sigma}),$$

gdzie sumowanie następuje również po węzłach z domieszkami magnetycznymi. W wysokich temperaturach własności fizyczne układów typu sieć Kondo nie różnią się zbytnio od własności układów z pojedynczą domieszką. Różnica pojawia się w zakresie temperatur $T < T_K$. Na Rys. 3 porównane zostały temperaturowe zależności oporu

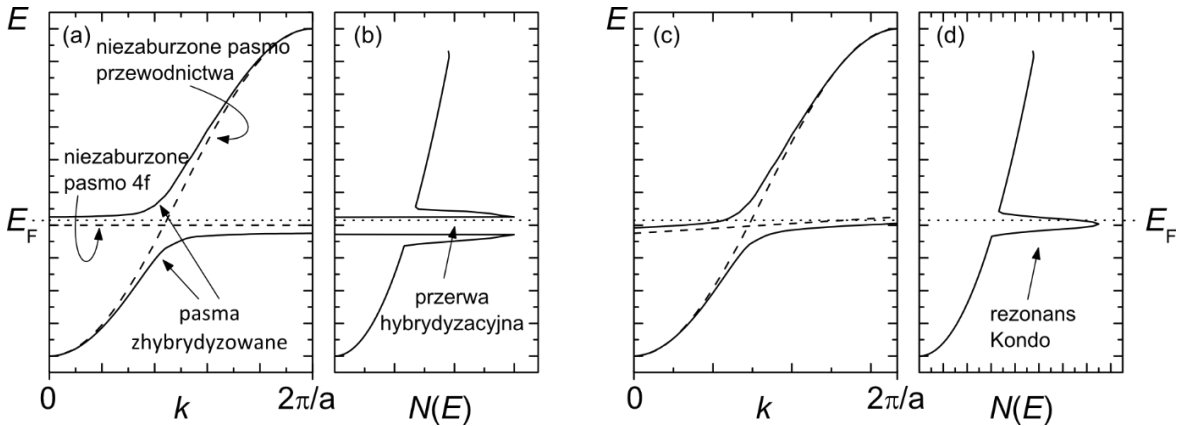


Rys. 3. Opór elektryczny dla pojedynczej domieszki i sieci Kondo [10].

elektrycznego dla pojedynczej domieszki magnetycznej oraz dla sieci Kondo. W przypadku pojedynczej domieszki opór elektryczny w wyniku rozpraszania elektronów na domieszce osiąga skończoną wartość $\rho_0 = \rho(T \rightarrow 0)$. Dla sieci Kondo przebieg oporu jest analogiczny w zakresie $T > T_{coh}$, gdzie T_{coh} to temperatura koherencji. W T_{coh} formuje się maksimum, po czym opór dąży do zera. Jest to konsekwencją

koherencji rozpraszania i faktu iż elektrony zaczynają poruszać się w obecności periodycznej podsiatki węzłów magnetycznych w postaci fal Blocha. Zgodnie z twierdzeniem Blocha, w granicy $T \rightarrow 0$ rozpraszanie magnetyczne dąży do zera.

Silna hybrydyzacja elektronów f (lub d) na domieszkach magnetycznych z elektronami przewodnictwa w sieci Kondo może być przyczyną wąskiej przerwy energetycznej (rzędu kilku meV) na poziomie Fermiego (patrz Rys. 4). Taki stan nazywamy izolatorem Kondo



Rys. 4. Schemat ilustrujący strukturę pasmową i gęstość stanów wokół poziomu Fermiego dla modelu izolatora Kondo (a i b) oraz pojedynczej domieszki Kondo (c i d) [106].

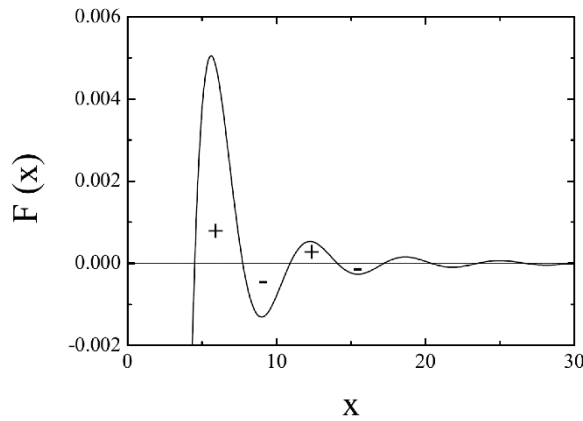
[31–33]. Dobrze znane są już izolatory Kondo $CeNiSn$ [34–36], $Ce_3Bi_4Pt_3$ [37–39], SmB_6 [40–42], czy YbB_{12} [43,44]. W ostatnich latach ogromnym zainteresowaniem cieszą się topologiczne izolatory Kondo, w których objętościowa faza izolatora Kondo współegzystuje ze stanem metalicznym na powierzchni materiału [45–47].

2.1.3. Diagram Doniacha

Dla sieci Kondo, oddziaływanie pomiędzy momentami magnetycznymi jonów Ce przestaje być zaniedbywalne. W 1954 roku Ruderman i Kittel opisali mechanizm tego oddziaływania [48] (oddziaływanie RKKY (Rudderman–Kittel–Kasuya–Yosida) [49,50]). W modelu tym, dalekozasięgowe oddziaływanie przenoszone jest za pośrednictwem polaryzacji elektronów przewodnictwa. Oddziaływanie pośrednie reprezentuje hamiltonian [51]:

$$H_{RKKY} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J^2}{\varepsilon_F} \sum_{\langle ij \rangle} \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j}{r_{ij}^4} [2k_F r_{ij} \cos(2k_F r_{ij}) - \sin(2k_F r_{ij})],$$

gdzie: k_F – wektor falowy Fermiego, n_c – gęstość elektronów przewodnictwa, r_{ij} – odległość pomiędzy parą spinów, J – całka wymiany. Siła oddziaływania wymiany RKKY

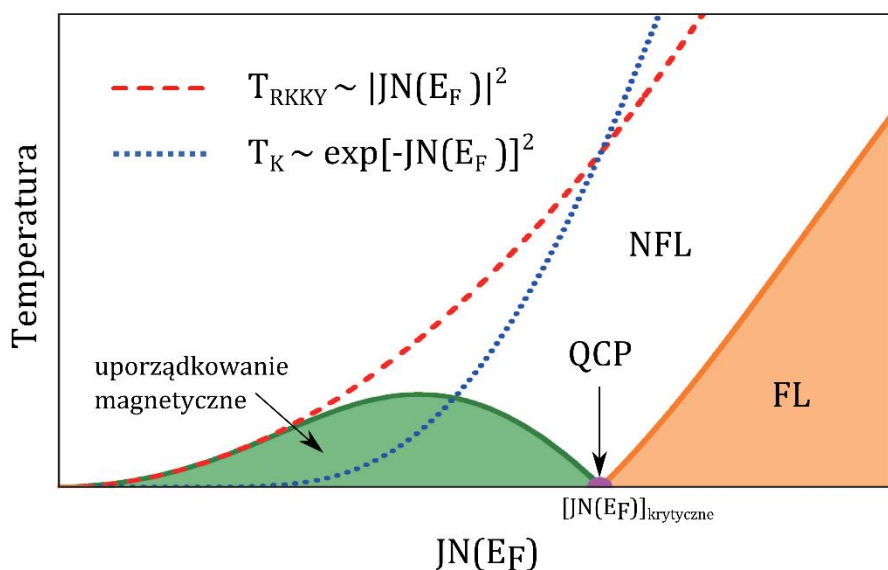


Rys. 5. Wykres przedstawiający oscylacyjny charakter oddziaływania RKKY [10].

jest więc proporcjonalna do funkcji polaryzacji $F(x) = x^{-4}(x \cos x - \sin x)$ (Rys. 5). Ma ona charakter oscylacyjny i przyjmuje na przemian wartości dodatnie i ujemne. W obszarze $F > 0$ układ spinów dąży do ustawienia ferromagnetycznego, natomiast w przypadku $F < 0$ do ustawienia antyferromagnetycznego.

Oddziaływanie RKKY prowadzi do uporządkowania magnetycznego i jest

konkurencyjne do ekranującego oddziaływania typu Kondo. Temperatury charakterystyczne dla tych dwóch konkurujących w układzie oddziaływań: $T_{RKKY} \sim |JN(E_F)|^2$ i $T_K = \exp(-1/JN(E_F))$, są wyrażone przez gęstość stanów $N(E_F)$ na poziomie Fermiego. Konkurencyjność tych dwóch oddziaływań prowadzi do kwantowych zjawisk krytycznych w QCP. Na podstawie jednowymiarowego periodycznego modelu Andersona Doniach skonstruował diagram opierający się na oddziaływaniach Kondo i RKKY [52] (Rys. 6). W zależności od wielkości $|JN(E_F)|$ możliwy jest dla sieci Kondo stan magnetyczny lub stan cieczy Fermiego (FL – *Fermi Liquid*). Istnieje wartość krytyczna $\delta_c = |JN(E_F)|_c$, definiująca QCP, w którym zachodzi kwantowa przemiana z fazy magnetycznej do fazy cieczy Fermiego. Kwantowy punkt krytyczny związany jest wyłącznie z fluktuacjami kwantowymi, w odróżnieniu od klasycznego punktu krytycznego, który wynika z oddziaływań termicznych [53]. QCP występuje tylko w temperaturze zera



Rys. 6. Diagram Doniacha. Skróty: FL – ciecz Fermiego, NFL – nielandauowska ciecz Fermiego, QCP – kwantowy punkt krytyczny [107].

bezwzględne, co czyni go zjawiskiem czysto teoretycznym. W okolicy punktu krytycznego, w temperaturach $T \gtrsim 0$ istnieje faza tzw. nielandauowskiej cieczy Fermiego (NFL – *Non-Fermi Liquid*), której własności odbiegają od klasycznej cieczy Fermiego.

Model Doniacha jest bardzo uproszczony i nie określa charakteru fazy magnetycznej. Pomimo uproszczeń, jest wygodny do interpretacji przemian kwantowych w pobliżu QCP $r = \delta - \delta_c$, w których parametrem sterującym $\delta \sim |N(E_F)|$ może być przykładane ciśnienie zewnętrzne, pole magnetyczne lub stechiometria domieszki.

2.1.4. Nielandauowska ciecz Fermiego

Podstawową teorią opisującą system oddziałujących fermionów jest teoria opracowana przez Landau’a [54], a później rozwinięta przez Abrikosova i Khalatnikova [55,56]. Jednym z sukcesów teorii Landau’a był bardzo dobry opis zachowania ciekłego ^3He (wyłączając stan nadciekłości) [57]. W swojej teorii Landau zapostulował, że gaz oddziałujących fermionów może być traktowany jako zbiór nieoddziałujących kwazicząstek o zrenormalizowanej, silnie powiększonej masie efektywnej m^* , za której wzrost odpowiedzialne są silne oddziaływania korelacyjne pomiędzy fermionami.

System, dla którego obserwuje się odstępstwa od zachowania typowego dla cieczy Fermiego nazywany jest fazą NFL. Pomimo wielu lat badań i różnych podejść teoretycznych nie udało się jak dotąd skonstruować uniwersalnego modelu, który opisywałby zachowanie układów NFL. Do emergencji fazy NFL może dojść w następujących przypadkach [58]:

- **metale będące w stanie bliskim QCP**

Gdy przejście fazowe następuje blisko zera bezwzględne, kwazicząstki ulegają tak silnemu rozpraszaniu, że ich zachowanie przestaje być zgodne z przewidywaniami teorii FL i pojawiają się osobliwości w zachowaniu wielkości fizycznych przy $T \rightarrow 0$.

- **metale jednowymiarowe** (ciecz Luttingera)

W jednowymiarowym przypadku elektrony przewodnictwa ulegają rozszczepieniu na dwa typy cząstek, przenoszących osobno spin i ładunek elektryczny [59,60].

- **dwukanałowy model Kondo**

Gdy moment magnetyczny domieszki może być ekranowany niezależnie przez dwa elektrony z różnych pasm. Dochodzi wtedy do „nadwyżki ekranowania” [61,62].

- **model Kondo z nieuporządkowaniem**

W układach silnie nieuporządkowanych efekt Kondo w otoczeniu różnych węzłów magnetycznych zachodzi w różnych temperaturach T_K . Uśrednienie po pewnej dystrybucji T_K daje w efekcie zachowanie odbiegające od FL [63].

- **faza Griffitha**

Nieporządek może prowadzić do współistnienia metalicznej fazy paramagnetycznej wypełnionej klastrami o uporządkowaniu magnetycznym [64].

Zachowania NFL można zaobserwować w okolicach kwantowego punktu krytycznego w przypadku ciężkich fermionów, izolatorów Motta, nadprzewodników wysokotemperaturowych, a także w drutach kwantowych. Cechami wyróżniającymi układy nielandauowskie są nietypowe zachowania ich parametrów fizycznych tj. opór elektryczny,

| Parametr | Ciecz Fermiego | Nielandauowska ciecz Fermiego |
|------------|---|--|
| $\rho(T)$ | $\sim \rho_0 + AT^2$ | $\sim AT^\alpha (\alpha < 2)$ |
| $C_p/T(T)$ | $\sim \gamma = \frac{m^* k_F k_B^2}{3\hbar^2}$ | $\sim \gamma_0 - B\sqrt{T}$ lub $\sim -\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ |
| $\chi(T)$ | $\frac{\mu_0 \mu_B m^* k_F}{\pi^2 \hbar^2 (1 + F_0)}$ (podatność Pauliego) | $\sim 1 - CT^n (n < 1)$ lub $\sim -\ln(T)$ |

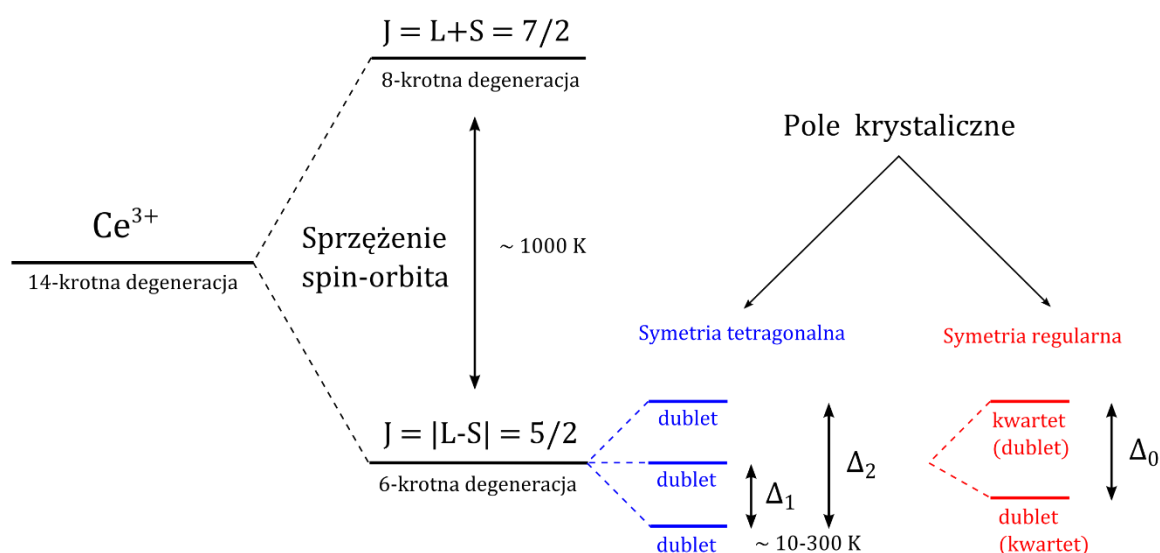
Tab. 1. Porównanie zależności temperaturowych wybranych parametrów fizycznych dla klasycznej cieczy Fermiego oraz nielandauowskiej cieczy Fermiego w niskich temperaturach.

ciepło właściwe, czy podatność magnetyczna. Zestawienie zależności temperaturowych tych parametrów zamieszczono w Tab. 1.

2.1.5. Efekt pola krystalicznego

Stan podstawowy atomu z częściowo wypełnioną powłoką 4f może być określony przy pomocy reguł Hund'a. W zerowym zewnętrznym polu magnetycznym poziom energetyczny jonu jest $(2J + 1)$ – krotnie zdegenerowany. Jednak w rzeczywistym kryształach, w sąsiedztwie innych jonów, degeneracja może ulec całkowitemu lub częściowemu zniesieniu w związku z wytworzonym lokalnym polem elektrycznym, które łamie rotacyjną symetrię jonu. Liczba częściowo zdegenerowanych poziomów energetycznych zależy od lokalnej symetrii kryształu.

W przypadku jonów Ce^{3+} , podstawowy multiplet $2J + 1$ jest rozszczepiony przez sprzężenie spin-orbita na dwa poziomy rozdzielone energią rzędu 0.2 eV (~ 2000 K). Multipletowość jest więc w tym przypadku do zaniedbania w zakresie niskich temperatur. Jednak, gdy uwzględnimy wpływ pola elektrycznego, stan podstawowy $J = 7/2$ zostaje dodatkowo rozszczepiony w wyniku efektu Starka. W tym przypadku różnice energii pomiędzy rozszczepionymi poziomami są rzędu meV. Na Rys. 7 przedstawiony został schemat poziomów energetycznych jonu Ce^{3+} w przypadku pól krystalicznych o symetrii tetragonalnej i regularnej.



Rys. 7. Schemat przedstawiający rozszczepienie poziomów energetycznych dla jonu Ce^{3+} z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita oraz wpływu pola krystalicznego o symetrii tetragonalnej i regularnej.

Rozszczepienie poziomów energetycznych w polu krystalicznym ma istotny wpływ na temperaturowe zależności wielkości fizycznych tj. podatność magnetyczna, ciepło właściwe, czy opór elektryczny. Możliwość dodatkowych wzbudzeń powoduje wzrost ciepła właściwego w niskich temperaturach (anomalie Schottky'iego). Wkład ten opisuje następujące wyrażenie [65]:

$$C_{Sch} = R \frac{1}{Z} \left[\sum_i g_J (\beta \Delta_i)^2 e^{-\beta \Delta_i} - \frac{1}{Z} \left(\sum_i g_J \beta \Delta_i e^{-\beta \Delta_i} \right)^2 \right],$$

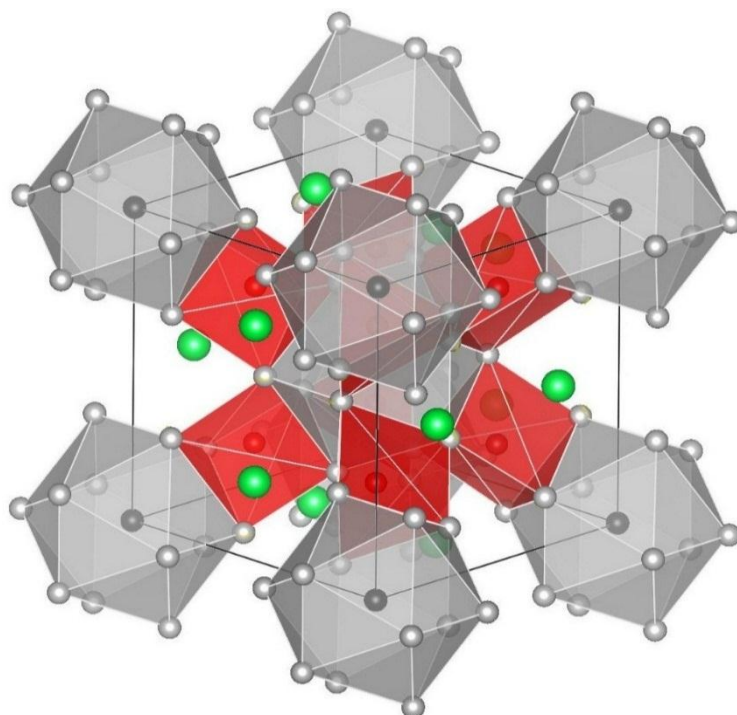
gdzie: R – stała gazowa, Z – liczba atomowa, $\beta = 1/k_B T$ (k_B – stała Boltzmana), g_J – czynnik Landego, a sumowanie następuje po wszystkich dostępnych stanach Δ_i (wartość energii względem stanu podstawowego $\Delta_i = E_i - E_0$). Z kolei udział pola elektrycznego w podatności magnetycznej możemy zapisać przy pomocy formuły Van Vlecka [66]:

$$\chi_{CEF} = \frac{N \mu_B^2}{k_B} \left[\frac{\sum_i \left(\frac{a_i}{T} + b_i \right) e^{-\beta \Delta_i}}{\sum_i e^{-\beta \Delta_i}} \right],$$

gdzie: μ_B to magneton Bohra, $\frac{a_i}{T}$ jest członem związanym z trwałym momentem magnetycznym (obecnym bez przyłożonego zewnętrznego pola), a b_i to stała związana z polaryzacją przez zewnętrzne pole magnetyczne.

2.1.6. Układy typu $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$

Badane materiały o wzorze chemicznym $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ru}$) to pochodne skuterudytów o regularnej strukturze krystalicznej i grupie przestrzennej $Pm\bar{3}n$. Komórka elementarna $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ została przedstawiona na Rys. 8. Zawiera ona 40 atomów (dwie formuły $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$), gdzie atomy Ce, M, Sn1 i Sn2 zajmują odpowiednio pozycje Wyckoff'a $6d$, $8e$, $2a$ i $24k$. Atomy Sn2, tworzące charakterystyczne dla tych układów klatki dwunastościenne (zaznaczone na czerwono i szaro), zajmują mało stabilne pozycje, a co za tym idzie, są podatne na deformacje. Układy typu $\text{R}_3\text{M}_4\text{X}_{13}$ zostały po raz pierwszy opisane przez Remeikę w 1980 roku [67]. W przypadku $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ i $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ sugerowano ich bliskość kwantowego punktu krytycznego [68]. Świadczy o tym duża wartość elektronowego ciepła właściwego $\gamma \equiv C(T)/T \approx 4 \text{ J / mol K}^2$, rozbieżność podatności magnetycznej $\chi(T)$ dla $T \rightarrow 0$ i zależność $\rho \sim T^{3/2}$ w polach magnetycznych $B \approx 3 \text{ T}$. Zachowanie parametrów fizycznych dla tych związków wskazuje również na obecność uporządkowania antyferromagnetycznego bliskiego zasięgu (korelacje magnetyczne w sieci



Rys. 8. Struktura krystaliczna związków $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$. Kolorem szarym i czerwonym zaznaczono klatki utworzone przez atomy Sn2. Atomy zaznaczone kolorem: zielonym - Ce, czerwonym - M (metal przejściowy), czarnym – Sn1 (pozycja 1), szarym – Sn2 (pozycja 2).

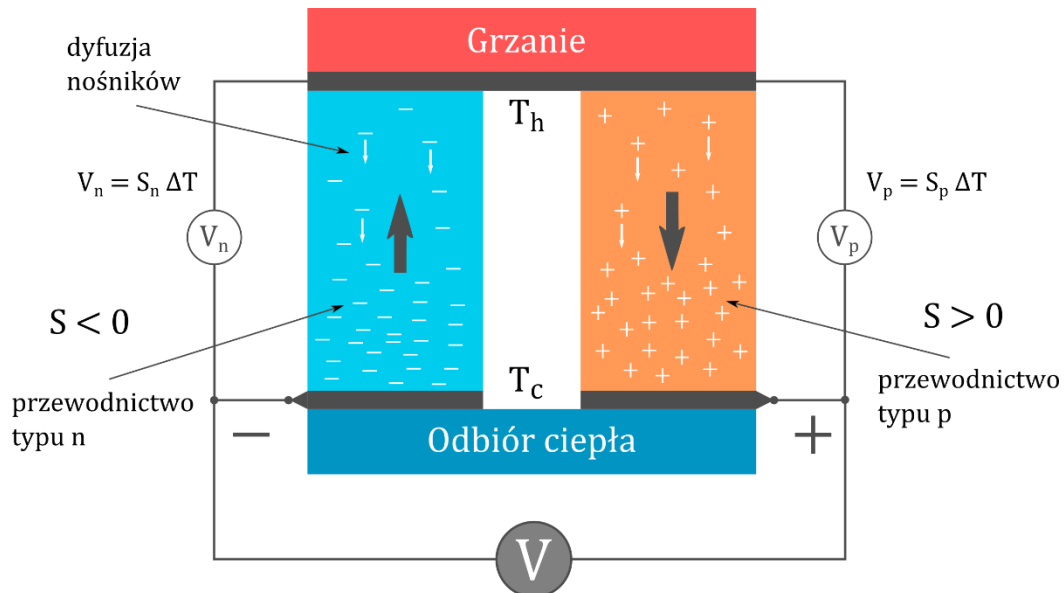
Kondo typu $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ z bardzo małą temperaturą Kondo $T_K \approx 1.5 \text{ K}$ [69,70]). W przypadku $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ zaobserwowano też wysokotemperaturowe przejście fazowe, które może być związane z formowaniem się fali gęstości ładunku (ang. *charge density wave* – CDW) [71]. Obecność wspomnianych klatek, tworzonych przez atomy cyny, umożliwia swobodne drgania atomów wypełniających te klatki. W konsekwencji może dochodzić do zjawiska „rattlingu”, którego efektem jest silnie obniżone przewodnictwo fononowe [72,73].

3.1. Termoelektryczność

3.1.1. Efekty termoelektryczne

Pod pojęciem efekt termoelektryczny w istocie kryją się trzy osobne zjawiska, mianowicie efekt Seebecka, efekt Peltiera i efekt Thomsona. Pierwszy z nich polega na bezpośredniej konwersji energii cieplnej na energię elektryczną na złączu dwóch materiałów (termopara). Po przyłożeniu różnicy temperatur ΔT do złącza (patrz Rys. 9) dwóch materiałów o różnym typie przewodnictwa (dziurowym i elektronowym), w wyniku dyfuzji ładunków następuje wytworzenie potencjałów elektrycznych na każdym z elementów. Ponieważ układ elementów n i p jest podłączony szeregowo na wyjściu dostajemy wypadkowy potencjał

elektryczny V , będący sumą napięć V_n i V_p . Na podstawie wytworzonego napięcia i przyłożonej różnicy temperatur dla każdego z elementów złącza możemy zdefiniować $S = -\Delta V / \Delta T$, nazywany również termosilą. Współczynnik Seebecka jest dodatni w przypadku materiałów o dziurowym przewodnictwie, a ujemny w przypadku przewodnictwa elektronowego i jest wyrażany najczęściej w $\mu V/K$. Opisany efekt zachodzi również



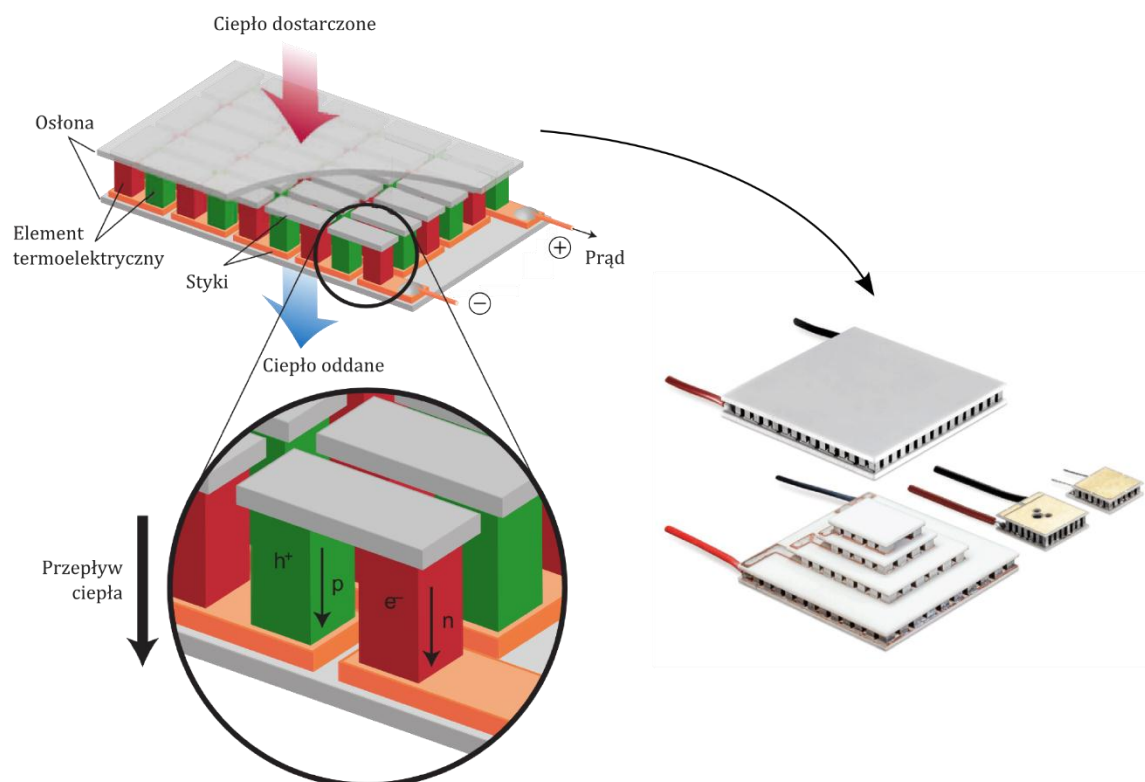
Rys. 9. Schemat ilustrujący zjawisko Seebecka zachodzące na złączu dwóch materiałów o przewodnictwie typu n i p. S_n i S_p to współczynniki Seebecka odpowiednio dla materiałów typu n i p, a $\Delta T = T_h - T_c$.

w odwrotną stronę – jeśli przyłożymy źródło prądu do złącza, strona pełniąca wcześniej rolę radiatora będzie ochładzana, a druga będzie się grzać. Takie „pompowanie ciepła” nazywamy efektem Peltiera. Stosunek prądu I do prędkości przepływu ciepła $q = Q/dt$ definiuje współczynnik Peltiera $\pi = I/q$. Jednostką π jest V lub W/A . Ostatnim z efektów termoelektrycznych jest efekt Thompsona, który polega na wydzielaniu lub pochłanianiu ciepła przez jednorodny przewodnik podczas przepływu prądu w obecności gradientu temperatury. Różnica temperatur powoduje dyfundowanie nośników, co prowadzi do powstania bariery potencjału, która utrudnia bądź ułatwia przepływ prądu w przewodniku, w zależności od tego czy płynie on przeciwnie, czy zgodnie z gradientem temperatury. W pierwszym przypadku, płynący prąd wykonuje pracę przeciw wytworzonemu potencjałowi i przewodnik ulega ogrzaniu, natomiast w drugim, wykonywana praca ulega zmniejszeniu i przewodnik się ochładza. Szybkość wydzielanego (lub pochłanianego) ciepła w zjawisku Thompsona jest proporcjonalna do iloczynu przepływającego prądu i gradientu temperatury $q = \beta I \Delta T$, gdzie współczynnik β jest współczynnikiem Thompsona. Warto podkreślić, że zjawisko to nie ma nic wspólnego z ciepłem

Joule’a-Lentza wytwarzanym w związku z rozpraszaniem nośników i wzrostem energii wewnętrznej przewodnika podczas przepływu prądu. Wszystkie trzy zjawiska termoelektryczne wiąże prawo Kelvina $S = \pi/T$.

3.1.2. Moduł termoelektryczny i jego wydajność

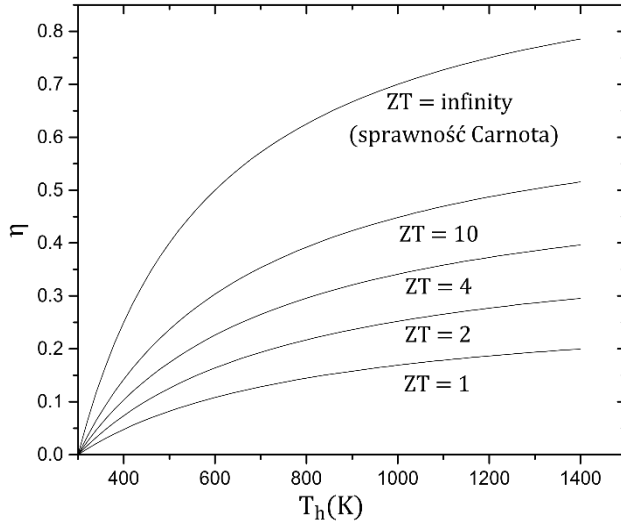
Ponieważ pojedyncze złącze termoelektryczne nie jest w stanie generować wystarczającego napięcia, konieczna jest budowa całego modułu termoelektrycznego. Składa się on z macierzy elementów termoelektrycznych połączonych szeregowo, z których każdy daje wkład do całkowitego napięcia na wyjściu (patrz Rys. 10). Moduł termoelektryczny może być wykorzystany zarówno jako generator elektryczny, jak i chłodziarka (tzw. chłodziarka Peltiera). Ponadto, brak ruchomych części czyni go wygodnym w użyciu urządzeniem. Niestety, wadą modułów termoelektrycznych jest ich niska sprawność. Współczesne moduły budowane są głównie na bazie tellurku bizmutu (Bi_2Te_3) domieszkowanego selenem lub antymonem [74], tellurku ołowiu (PbTe) [75], tellurków antymonu, germanu i złota (TAGS) [76], jak również niektórych skuterudytów tj. $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ [77]. Z praktycznego punktu widzenia najważniejszą cechą modułu termoelektrycznego jest jego



Rys. 10. Schemat i zdjęcie modułu termoelektrycznego (na podstawie [85,108]).

sprawność. Jej wartość wśród produkowanych komercyjnie modułów nie przekracza 20% i jest zależna od temperatury pracy [78].

Sprawność idealnego generatora termoelektrycznego, przy założeniu braku strat ciepła, jest zdefiniowana jako stosunek uzyskanej energii na jednym z końców złącza do ciepła zaabsorbowanego na drugim końcu:



Rys. 11. Zależność sprawności modułu termoelektrycznego od temperatury pracy dla różnych współczynników ZT . Temperaturę zimnego złącza T_c przyjęto 300 K.

$$\eta = \frac{\text{energia uzyskana}}{\text{ciepło dostarczone}} = \frac{W}{Q_H}.$$

Maksymalna sprawność elementu jest wyrażona wzorem [79]:

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_c}{T_h}},$$

gdzie T_h i T_c to temperatury na zimnym i ciepłym złączu (Rys. 9), $\bar{T} =$

$(T_h + T_c)/2$, a Z to tzw. współczynnik dobroci termoelektrycznej (ang. *Figure of merit*). Parametr Z jest zwyczajowo

mnożony przez temperaturę i podawany w postaci bezwymiarowego współczynnika ZT (również nazywanym współczynnikiem dobroci termoelektrycznej). Zależność temperaturowa sprawności modułu dla różnych wartości ZT została przedstawiona na Rys. 11. Współczynnik ZT jest z kolei związany następującą relacją:

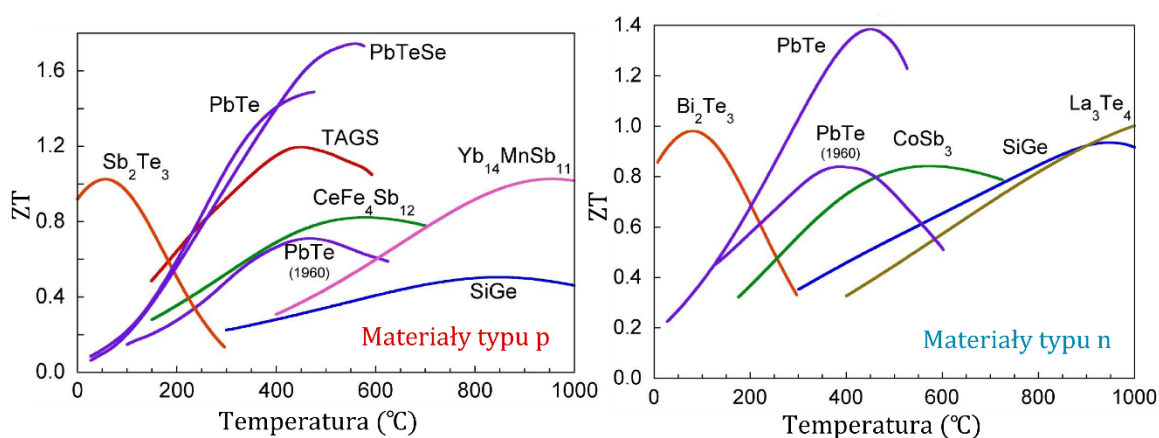
$$ZT = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2},$$

gdzie κ to przewodność cieplna właściwa, ρ to opór właściwy, a indeksy p i n oznaczają odpowiednio własność materiału typu p i n . Możemy również zdefiniować ZT dla pojedynczego materiału:

$$ZT = \frac{S^2 T}{\kappa \rho}.$$

Wartości współczynnika ZT dla najpopularniejszych materiałów termoelektrycznych zostały przedstawione na Rys. 12. Za umowną granicę przydatności materiału

termoelektrycznego przyjmuje się $ZT \sim 1$. Najlepsze materiały jakie udało się do tej uzyskać to m. in. PbTe i SnSe, w których ZT osiąga wartość powyżej 2 [80–83]. Próby optymalizacji własności termoelektrycznych skupiają się głównie na dwóch aspektach. Jednym z nich jest uzyskanie jak najwyższego tzw. współczynnika mocy $PF = S^2/\rho$ (ang. *power factor*). Polega to głównie na manipulowaniu strukturą elektronową materiału poprzez różnego rodzaju modyfikacje chemiczne. Z drugiej strony, optymalizacja ZT wymaga niskiego przewodnictwa cieplnego. W tym kontekście prowadzone badania skupiają się na zaburzaniu transportu fononowego w materiałach poprzez szeroko rozumianą nanostrukturyzację [84].



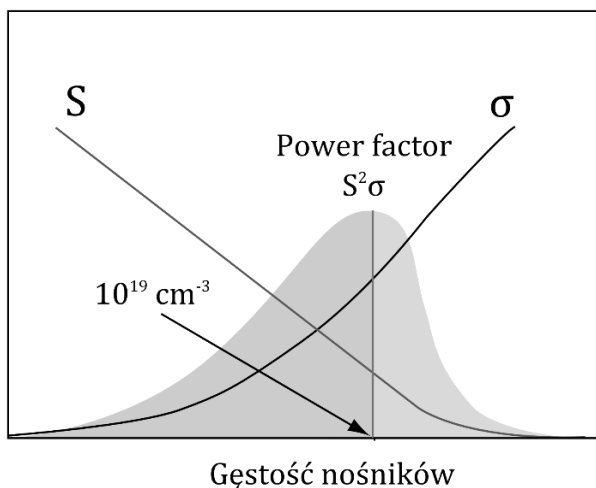
Rys. 12. Zależności temperaturowe współczynników ZT dla materiałów stosowanych w komercyjnych i specjalistycznych modułach termoelektrycznych (na podstawie [109]).

3.1.3. Termosiła i przewodnictwo elektryczne

Współczynnik Seebecka dla danego materiału jest efektem dryfu zarówno dziur, jak i elektronów. Najwyższą wartość S dostaniemy w przypadku, gdy będziemy mieli do czynienia tylko z jednym rodzajem nośników. W przeciwnym wypadku, przyczynki od nośników o przeciwnych ładunkach spowodują wzajemne znoszenie prądów i obniżenie współczynnika Seebecka. Kluczową rolę odgrywa także koncentracja nośników n . Izolatory i półprzewodniki o małym n charakteryzują się dużą wartością termosiły. Jednak niska koncentracja nośników oznacza jednocześnie słabe przewodnictwo elektryczne σ , dając w rezultacie niski współczynnik mocy PF . Dla metali i zdegenerowanych półprzewodników termosiłę opisuje wyrażenie (przy założeniu parabolicznego pasma i niezależnego od energii rozpraszania nośników) [85]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}.$$

Przewodnictwo elektryczne jest związane z koncentracją nośników relacją $\sigma = 1/\rho = ne\mu$, gdzie μ oznacza mobilność nośników. Na Rys. 13 pokazano zestawienie zależności σ , S oraz produktu σS^2 od koncentracji nośników. Uzyskanie optymalnego współczynnika mocy wiąże się więc z pewnym kompromisem. Według tego przybliżenia najbardziej optymalnymi materiałami powinny być takie, w których n znajduje się w przedziale $\sim 10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, i które charakteryzują się dużą mobilnością nośników.



Na współczynnik Seebecka możemy spojrzeć również od strony struktury elektronowej materiału. Jest on

Rys. 13. Porównanie zależności S , σ i PF od koncentracji nośników (na podstawie [110]).

proporcjonalny do masy efektywnej m^* , która z kolei jest proporcjonalna do gradientu gęstości stanów na poziomie Fermiego $dN(E_F)/dE$ (E_F – energia Fermiego). Przewidywania teoretyczne sugerują, że dobre materiały termoelektryczne powinny charakteryzować się ostrym pikiem gęstości stanów na poziomie Fermiego [86]. Jest to typowa własność dla półprzewodników o wąskiej przerwie energetycznej i dużej gęstości stanów na granicy pasma walencyjnego.

Duża gęstość stanów na poziomie Fermiego jest częstą cechą materiałów f-elektronowych. Wynika to z silnych korelacji elektronowych i m in. takich zjawisk jak efekt Kondo, oddziaływanie RKKY, czy efekt pola krystalicznego, które mogą prowadzić do formowania się optymalnej struktury elektronowej w kontekście własności termoelektrycznych [9,51].

3.1.4. Przewodnictwo cieplne

Przewodnictwo cieplne jest związane z transportem ciepła, zarówno przez elektrony jak i fonony, czyli kwanty drgań sieci krystalicznej. Wielkość ta mówi nam o szybkości z jaką ciepło przepływa przez przewodnik o przekroju A i długości d po przyłożeniu gradientu temperatury ΔT :

$$\kappa = \frac{Q}{t} \frac{d}{S \Delta T}.$$

Jednocześnie, przewodność cieplną¹ możemy zapisać jako sumę $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$, gdzie κ_e i κ_l oznaczają odpowiednio elektronowy i fononowy (sieciowy) wkład do przewodnictwa cieplnego. Wkład elektronowy jest bezpośrednio związany z przewodnictwem elektrycznym poprzez prawo Wiedemanna-Franza:

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = L_0 T,$$

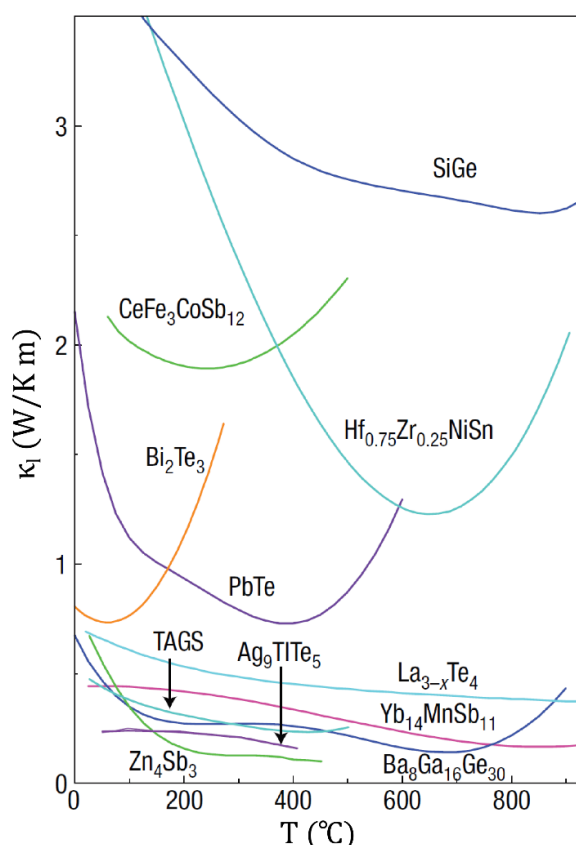
w którym współczynnik L_0 nazywany jest liczbą Lorentza, która z kolei jest stałą, równą:

$$L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2.45 \cdot 10^{-8} [V^2 K^{-2}].$$

Relacje te są prawdziwe przy założeniu wyłącznego udziału elastycznych rozprożeń i równych średnich czasów pomiędzy rozproszczeniami dla elektronów i fononów [87]. Z prawa Wiedemanna-Franza wynika, że stosunek elektronowego przewodnictwa cieplnego do przewodnictwa elektrycznego jest niezależny od rodzaju przewodnika i zależy

tylko od temperatury bezwzględnej. W wysokich temperaturach prawo to jest z reguły spełnione dla większości metali, natomiast w niskich temperaturach mogą występować znaczne odstępstwa [88].

Metale, takie jak miedź, aluminium, srebro, czy złoto charakteryzują się przewodnością cieplną w zakresie $\approx 200 - 400 W/K m$. Z kolei w stosowanych materiałach termoelektrycznych κ jest rzędu $1 W/K m$. Wiele badań nad materiałami termoelektrycznymi skupia się na zredukowaniu fononowego przewodnictwa κ_l do jak najniższych wartości. Osiąga się to dzięki wzmacnianiu rozpraszania drgań sieci na wprowadzanych defektach, granicach ziaren (materiały spiekane



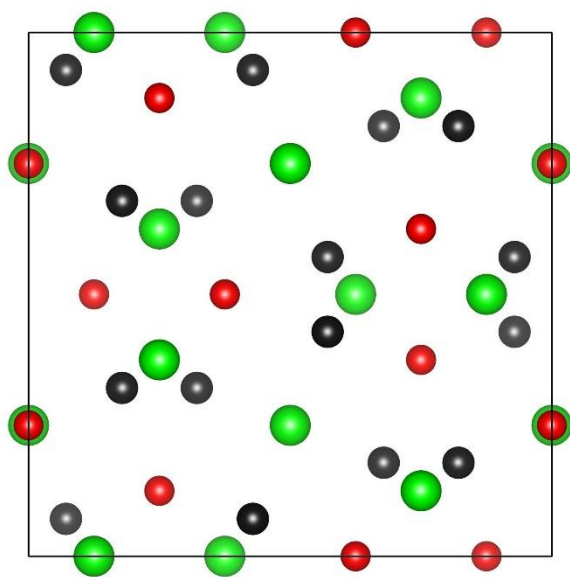
Rys. 14. Sieciowe przewodnictwo cieplne dla wybranych materiałów [85].

¹ W każdym przypadku, określenia *przewodność cieplna* lub *przewodnictwo cieplne*, należy rozumieć jako przewodnictwo właściwe.

o wysokiej ziarnistości), jak również wypełnianiu pustek w sieci krystalicznej atomami powodując efekt „rattlingu”. Porównanie sieciowego przewodnictwa cieplnego dla różnych materiałów termoelektrycznych zostało zamieszczone na Rys. 14.

3.1.5. Układy typu $\text{Ce}_3\text{M}_3\text{Sb}_4$

Materiały $\text{Ce}_3\text{M}_3\text{Sb}_4$ charakteryzują się regularną strukturą krystaliczną o grupie przestrzennej $I\bar{4}3d$. Komórka elementarna, pokazana na Rys. 15, zawiera 40 atomów, które obsadzają następujące pozycje Wyckoffa: Ce – $12a$, M – $12b$, Sb – $16c$. Wśród antymonków typu $\text{Ce}_3\text{M}_3\text{Sb}_4$ stosunkowo dobrze znane są $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$, $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Sb}_4$ i $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, choć liczba prac na ich temat jest niewielka. Materiały $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ i $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Sb}_4$ zostały opisane jako półprzewodniki o wąskich przerwach energetycznych [89], przy czym pochodzenie przerw w obu związkach jest różne [90]. Obydwa związki charakteryzują się termosilą $S \approx 200 \mu\text{V}/\text{K}$. Związek $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ charakteryzuje się znacznie słabszym charakterem półprzewodnikowym i współczynnikiem Seebecka ok. $100 \mu\text{V}/\text{K}$ w temperaturze 400 K. Materiał ten został opisany jako pierwszy ferromagnetyk na bazie ceru [91].



Rys. 15. Struktura krystaliczna $\text{Ce}_3\text{M}_3\text{Sb}_4$, gdzie: M (metal przejściowy) - kolor czerwony, Ce – kolor zielony, Sb – kolor czarny.

Dalsze badania wykazały jednak, że $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ jest raczej półmetalem o niekolinearnym uporządkowaniu magnetycznym [92] poniżej temperatury Neela $T_N \approx 10 \text{ K}$. Przewodnictwo cieplne wspomnianych związków wynosi ok. $1 - 2 \text{ W}/\text{K m}$.

II. WYKAZ ARTYKUŁÓW STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ WRAZ Z ICH OMÓWIENIEM I OŚWIADCZENIAMI WSPÓŁAUTORÓW

4. A1: Struktura elektronowa i badania niskotemperaturowe $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$

4.1. Cel badawczy

Układy Kondo zazwyczaj charakteryzują się dużym pikiem termosiły w okolicach temperatury Kondo. Jednak w przypadku $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ wartość termosiły jest wyjątkowo niska. Dla $T = 5\text{ K}$ widoczne jest minimum w $S(T)$, z wartością $S \approx -3.5\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$, a maksymalna zmierzona wartość termosiły w przedziale $2 - 300\text{ K}$ nie przekracza $10\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$. Z pomiarów efektu Hall'a ustalono gęstość nośników w $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ $5 \cdot 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ [93].

Wcześniejsze wyniki badań podatności magnetycznej i ciepła właściwego $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ sugerują obecność dwóch magnetycznych przejść fazowych (w temperaturach 2 K i 1.2 K), prawdopodobnie związanych z obecnością złożonej struktury antyferromagnetycznej (najprawdopodobniej krótkiego zasięgu) [94]. Jest jednak prawdopodobne, że faza ta może być spowodowana niestechiometrią układu [95]. Obliczenia DFT wykazały stan podstawowy – niemagnetyczny, natomiast niewielka zmiana koncentracji Sn w $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ i podobnych związkach prowadzi do stanu magnetycznego [96]. Powyżej tej temperatury uporządkowaniu magnetycznemu najprawdopodobniej zapobiega ekranowanie Kondo [93].

Duża wartość $C(T)/T$ w niskich temperaturach uzasadnia, że $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ może być blisko kwantowego punktu krytycznego. Z uwagi na ten fakt zdecydowaliśmy się na szczegółowe badania $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ rozcieńczanego lantanem. Przypuszczano, że rozcieńczanie pozycji Ce atomami La doprowadzi do zaniku korelacji magnetycznych i być może do zaobserwowania QCP. Badania obejmują pomiary ciepła właściwego, oporu elektrycznego, namagnesowania i podatności magnetycznej, jak również dokładną analizę eksperymentalną i teoretyczną (symulacje DFT struktury pasmowej i rozkładu ładunku w komórce elementarnej) tworzących się wiązań, gęstości stanów oraz ewolucji tych własności w serii związków $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$.

4.2. Opis rezultatów

Wyniki analizy widm dyfrakcyjnych i zachowanie parametrów sieciowych zgodnie z prawem Vegarda (liniowe zachowanie wraz z domieszkowaniem) sugerują stabilność strukturalną związków należących do szeregu $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$.

Pomiary XPS ujawniły, że widmo walencyjne $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ nie ulega istotnym zmianom wraz z domieszkowaniem, co świadczy o niewielkim udziale stanów 4f Ce w strukturze pasmowej. Wyniki symulacji metodą LSDA (*Local Spin Density Approximation*) są zgodne z tą obserwacją. Największy wkład do widma walencyjnego mają natomiast stany 4d rodu oraz 5p cyny. Analiza linii rdzeniowej 3d Ce, bazując na teorii Gunnarssona i Schönhammera, pozwoliła na stwierdzenie, że atomy ceru znajdują się w stabilnej konfiguracji $3d^9 4f^1$, a stopień hybrydyzacji stanów 4f z pasmem jest niewielki.

Uzyskane teoretycznie metodą VCA (*Virtual Crystal Approximation*) rozkłady gęstości ładunku pozwoliły na analizę ewolucji ładunku w komórce elementarnej wraz z podstawianiem La atomami Ce. Różnicowe rozkłady ładunku $\Delta\rho_e$ (od rozkładów ładunku w związkach $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ były odejmowane rozkłady uzyskane dla $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$) wskazują na niewielkie fluktuacje ładunku w pobliżu atomów Ce i stosunkowo silne kumulacje ładunku wewnątrz klatek utworzonych przez atomy Sn2. Jednocześnie, duży przyrost ładunku pomiędzy atomami Sn1 i Sn2 oraz jednoczesny jego ubytek w pozycjach Rh może sugerować scenariusz, w którym wraz ze wzrostem zawartości Ce ładunek w pozycji Rh „przepływa” do wnętrza klatek utworzonych przez atomy Sn. Sugeruje to również wzmacnianie wiązania kowalencyjnego pomiędzy atomami Sn, a tym samym możliwość deformacji klatek i zmiany lokalnej symetrii pola krystalicznego oddziałującego na jony Ce^{3+} .

Temperaturowe zależności ciepła właściwego i podatności magnetycznej świadczą o obecności efektu pola krystalicznego o obniżonej (względem regularnej symetrii komórki elementarnej), tetragonalnej symetrii, które rozszczepia podstawowy sektet Ce^{3+} na trzy dublety. Najlepsze dopasowania teoretyczne do ciepła właściwego i podatności uzyskano dla sytuacji, gdzie pierwszy dublet jest oddalony od stanu podstawowego o $\Delta_1 \sim 40\text{ K}$, a drugi o $\Delta_2 \sim 280\text{ K}$. Nie zaobserwowano wpływu domieszkowania La na rozszczepienie w polu krystalicznym. Tetragonalna symetria wokół Ce może wynikać ze wspomnianej już deformacji klatek Sn. Porównanie wartości elektronowego ciepła właściwego wyznaczonego z eksperymentu z wynikami obliczeń DFT wskazuje na pojawienie się

silnych korelacji f-elektronowych dla związków, gdzie $x \leq 1$. Silnie rozcieńczone układy ($x > 1$) wykazują w oporze elektrycznym efekt domieszki Kondo. Ciekawym zjawiskiem jest również dodatni magnetoopór (związki zawierające Co i Ru wykazują ujemny magnetoopór), a jego pochodzenie może mieć różne podłoże, które trudno jednoznacznie zinterpretować.

Nie stwierdzono dla $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ zachowań typowych dla fazy NFL. Jednocześnie, domieszkowanie nie doprowadziło do pojawienia się uporządkowania magnetycznego. Wyklucza to zatem obecność kwantowego punktu krytycznego w przypadku szeregu $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$.

4.3. Prezentacja artykułu wraz z oświadczeniami współautorów

A1 – A. Ślebarski, P. Witas, J. Goraus, L. Kalinowski, M. Fijałkowski, *Electronic structure and low-temperature study of the $Ce_{1-x}La_xRh_4Sn_{13}$* , PHYSICAL REVIEW B 90, 075123 (2014).

Impact Factor czasopisma: **3.718**

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma: **35 pkt**

DOI: **10.1103/PhysRevB.90.075123**

Mój udział w poniżej załączonym artykule polegał na przygotowaniu próbek, wykonaniu części pomiarów oporu elektrycznego, analizie danych XRD (ang. *X-Ray Diffraction*) oraz opracowaniu i interpretacji wyników symulacji struktury elektronowej. Wkład pozostałych współautorów, w formie oświadczeń, zamieszczono na końcu artykułu.

Electronic structure and low-temperature study of the $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$

A. Ślebarski, P. Witas, J. Goraus, L. Kalinowski, and M. Fijałkowski

Institute of Physics, University of Silesia, 40-007 Katowice, Poland

(Received 8 May 2014; revised manuscript received 29 July 2014; published 13 August 2014)

Recently, it was reported that the skutterudite-related $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ heavy fermion compound has a large electronic specific heat coefficient $C(T)/T$ and short-range magnetic correlations, both suggest a possible quantum critical point (QCP). We present the low-temperature specific heat, resistivity, and susceptibility of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, which do not confirm the presence of QCP. X-ray photoelectron spectroscopy revealed a stable configuration of Ce atoms consistent with magnetic susceptibility data. Magnetic susceptibility shows that the sixfold-degenerate multiplet of Ce^{3+} ion splits into three doublets due to the lower local symmetry of CeSn_{12} cage in the cubic $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. The resistivity, specific heat, and susceptibility data are consistent with our band-structure calculations. The chemical bondings in the unit cell of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, analyzed based on the difference charge density maps from band-structure calculations within the virtual crystal approximation explain the deformation of the cages and the crystal electric field properties of the system.

DOI: [10.1103/PhysRevB.90.075123](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.075123)

PACS number(s): 71.27.+a, 72.15.Qm

I. INTRODUCTION

Comprehensive studies of both electronic band-structure and low-temperature physical properties of Ce-based heavy fermions are of fundamental importance in the last few decades for understanding of their thermodynamic and transport characteristics. The important cause of various and novel ground states is the transition between the itinerant and localized character of heavy electrons, the nature of this itinerant-localized f -electron evolution seems to be an outstanding problem in the strongly correlated electron systems. As a good example, a metal-insulator transition of the Mott-Hubbard type represents such a behavior, since it exemplifies a transition from well defined localized atomic states to delocalized Bloch- or Fermi-liquid-type of states [1] under a relatively small change in temperature, alloy composition, or pressure. Localized f electrons have a tendency to form magnetically ordered states with an exchange interaction of RKKY type, while the itinerant character arises from the Kondo effect with a spin singlet. Very interesting is the case near the quantum critical point (QCP) where the itinerant and localized character compensates, and near-equivalent Kondo and magnetic ordering energy scales provide an opportunity to test our understanding of the interplay between these competing interactions. Recently, it was found that the skutterudite-related $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ heavy fermions ($M = \text{Co}$ and Rh) show a behavior characteristic of the Ce-based materials with comparable Kondo and magnetic energy scales. Specific-heat, magnetic susceptibility, and electric transport data indicated for both compounds low-temperature antiferromagnetic correlations (without long-range magnetic order) and Kondo effect with a Kondo temperature of about 1.5 K [2,3]. Moreover, a large electronic specific-heat coefficient $C(T)/T$ has suggested that both $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ can be near a magnetic QCP [4]. For that reason, these materials are interesting for detailed investigations of the electronic structure and its consequences on electric transport and low-temperature thermodynamic properties. In order to study the expected quantum criticality of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, we investigated the low-temperature specific heat and resistivity of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and showed that partial substitution of Ce by larger La does not induce any long-range magnetic

order in the system, although the unit-cell volume increases linearly with increasing x , and the low-temperature behaviors are not characteristic of the QCP. We, however, found that with increasing of La content the system evolves from a magnetically correlated Kondo lattice state to a single-ion Kondo impurity state. To understand the specific heat data and the complexity of the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ system, we base our analysis on the Anderson [5] and Kondo [6] theoretical models. To gain deeper insight into the character of the Ce $4f$ states, we present x-ray photoemission spectroscopy (XPS) spectra and analyze the hybridization strength between the Ce $4f$ shell and the conduction states. The valence-band (VB) XPS spectra we compare with the *ab initio* band-structure calculations. The chemical bondings between different atoms in the unit cell of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ are analyzed based on the difference charge density maps obtained from band-structure calculations within the virtual crystal approximation (VCA).

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ samples were first prepared by arc melting weighed amounts of each component. The dilute $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ alloys were then prepared by diluting nominal compositions of the parent compounds. To ensure homogeneity, each sample was turned over and remelted several times and then annealed at 870 °C for 2 weeks. All samples were carefully examined by x-ray diffraction analysis and found to be single phase with cubic structure (space group $Pm\bar{3}n$) [7]. As shown in Fig. 1, the unit cell contains two formulas of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ with Sn1, Ce, Rh, and Sn2 atoms occupying the $2a$, $6d$, $8e$, and $24k$ sites, respectively (only the Sn2 atoms are not located at the most stable positions). XRD data were refined using FULLPROF program [8] with pseudo-Voigt line shape. The conventional Bragg factors R of the structure refinements were all smaller than 0.05. A refinement of the Bragg peaks in the scattering angle range $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ yield the lattice parameter a for each component x with an accuracy $\sim 3 \times 10^{-4}$ Å. The x-ray diffraction pattern obtained for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ was presented recently [9], the room-temperature XRD on the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ are similar. Figure 2 displays a versus x

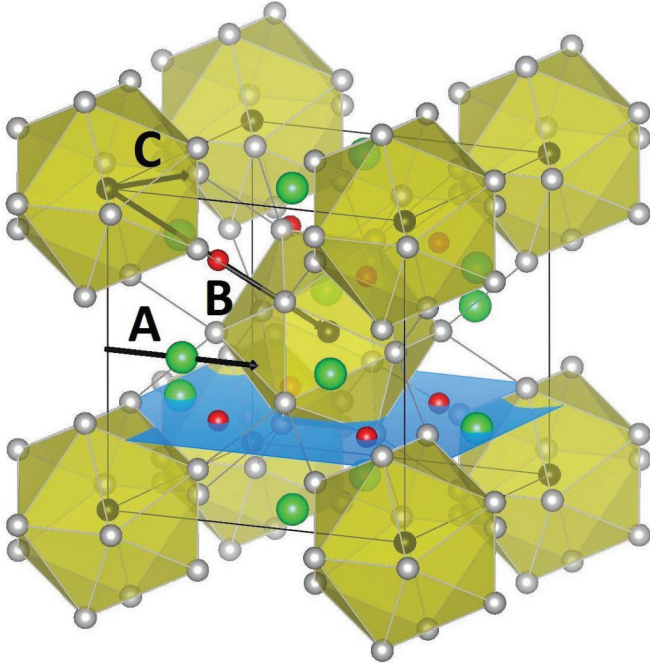


FIG. 1. (Color online) The unit-cell structure of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. Ce atoms are shown as larger green balls, Rh atoms as red balls, Sn2 are gray, and Sn1 are dark green balls.

obtained from the room-temperature data collection, with an error bar determined by the experimental accuracy of $\Delta\theta = 0.005^\circ$ for each XRD pattern. The lattice parameters of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ follow Vegard law, which suggests that the samples x are good quality and stoichiometric.

Electrical resistivity ρ was investigated by a conventional four-point ac technique using a Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS). Electrical contacts were made with 50- μm -gold wire attached to the samples by spot welding.

Specific heat C was measured in the temperature range 0.4–300 K and in external magnetic fields up to 9 T using a Quantum Design PPMS platform. Specific-heat $C(T)$ measurements were carried out on platelike specimens with masses of about 10–15 mg utilizing a thermal-relaxation method. The dc magnetization M and magnetic susceptibility χ results were obtained using a commercial superconducting

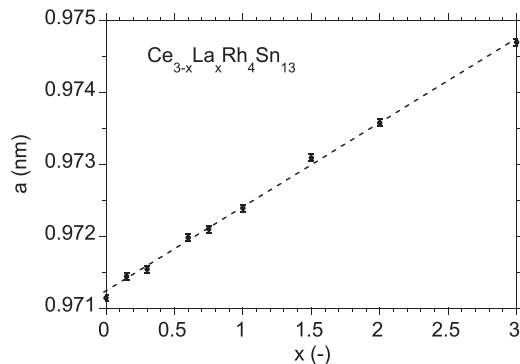


FIG. 2. The lattice parameters of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ measured at 300 K vs concentration of La (x).

quantum interference device magnetometer from 1.8 to 300 K in magnetic fields up to 7 T.

The XPS spectra were obtained with monochromatized Al K_α radiation at room temperature using a PHI 5700 ESCA spectrometer. The polycrystalline sample was broken under high vacuum better than 6×10^{-10} Torr immediately before taking a spectrum.

The band-structure calculations were accomplished using the fully relativistic full potential local orbital (FPLO) method (FPLO9-00-34 computer code [10]) within the local spin density approximation (LSDA). The exchange correlation potential V_{xc} was used in the form proposed by Perdew and Wang [11]. The number of k points in the irreducible wedge of Brillouin zone was 20 for each component of the series, due to a large volume of the unit cell this number was found sufficient to obtain well converged results. The spin-orbit interactions considered within fully relativistic calculations reduce the symmetry of the magnetic unit cell depending on the chosen magnetization axis. In our calculations we used (0,0,1) as the chosen direction of the magnetization axis. The charge density was evaluated on a $52 \times 52 \times 52$ point grid within the unit cell.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Electronic structure: experiment and calculations

Recently [12], we presented the electronic structure of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, here we are more concentrated on the band structure of the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ alloys in order to explain the influence of alloying on the covalent bonding between the atoms in the unit cell. Valence band (VB) XPS spectra are shown in Fig. 3(a). The spectra are very similar for all components of the series, which suggests that the Ce 4*f* states should give only a small contribution to the measured VB XPS spectra. Figure 3(b) shows the calculated total spin-resolved densities of states (DOS) obtained for $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ within LSDA approximation. The results confirm small *f*-electron contribution to the measured spectra as compared to the other VB states, therefore such a slight signal of *f*-electron origin can not be distinctly detected. Consequently, the VB XPS spectra are not decisive with respect to the localization of the 4*f* states in the valence bands of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. The most intense peak in VB XPS originates mainly from Rh 4*d* states, there are also some contributions from the Sn 5*p* electrons, and from the effect of hybridization between Rh *d* electron and Sn *p*-electron states. The second broad and weak maximum centered at ~ 7 eV is related to photoemission from Sn 5*s* states.

The Ce-3*d* core level photoemission is more useful to demonstrate the nature of localized/delocalized character of the Ce 4*f* states in Ce-based intermetallics owing to strong Coulomb interaction between the photoemission core hole and the electrons located near the Fermi level. This coupling results in a complex structure of the Ce core level 3*d* XPS spectra, as a result we observe the main $3d_{5/2}^9 4f^1$ and $3d_{3/2}^9 4f^1$ spin-orbit components of the final states associated with the stable configuration of the Ce-*f* shell (Ce^{3+}) and the contributions $3d^9 4f^0$ and $3d^9 4f^2$ due to the on-site hybridization between the *f*-electron states and the conduction band. The presence of the contribution $3d^9 4f^0$ indicates an intermediate character of

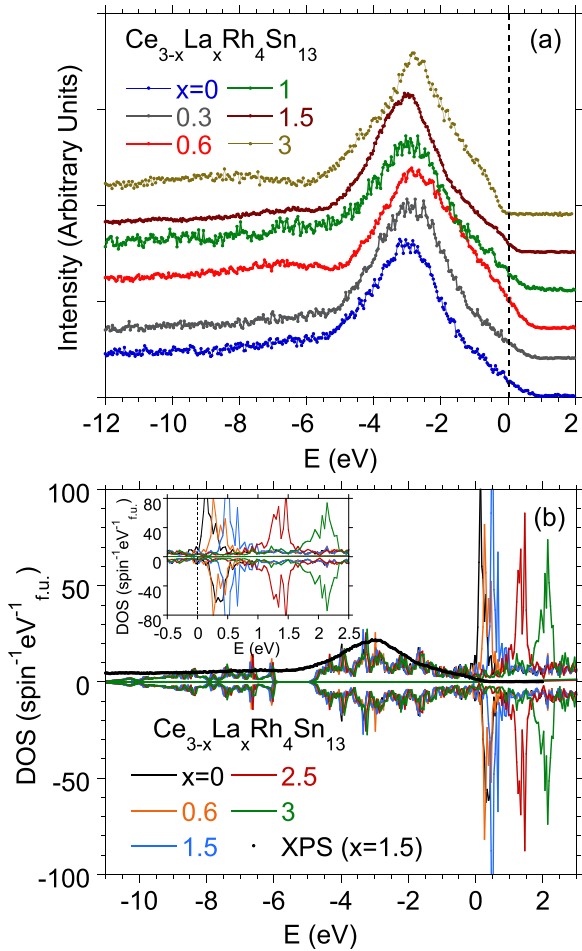


FIG. 3. (Color online) $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ valence-band XPS spectra (a), which show very similar structure. The VB XPS spectrum of $\text{Ce}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ is compared with the calculated total and spin-resolved density of states within LSDA approximation. The TDOSs are also shown for selected compounds of the series. We note that the energetic distribution of the electronic states is almost not x -dependent, while the location of empty f -electron states evidently depends on alloying.

the Ce ions, while $3d^9 4f^2$ reflects the hybridization strength, $\Delta = \pi V^2 N(\epsilon_F)$. Figure 4 displays the Ce 3d XPS spectra for selected $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ compounds.

The quantitative analysis of the 3d XPS spectra was performed based on the Gunnarsson and Schönhammer (GS) theory, for details see Refs. [13–15]. The analysis of the intensity ratios of the components obtained from deconvolution allowed for the determination of valence (the occupation number of the $4f$ shell, $n_f \cong 1$, suggests a stable configuration Ce^{3+} of the $4f$ shell in the series of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ compounds with $x < 3$) and hybridization energies Δ of about 70 ± 20 meV. The small energy Δ points to the well-localized character of the Ce $4f$ states in the system.

Recently [12], the difference charge density analysis displayed in $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ charge accumulations between Rh and Sn2 atoms, which implies a strong covalent bonding interaction. The second type of charge accumulations was calculated between the Sn2 atoms with possible contribution from the surrounding Ce atoms and one Sn1 atom. We also

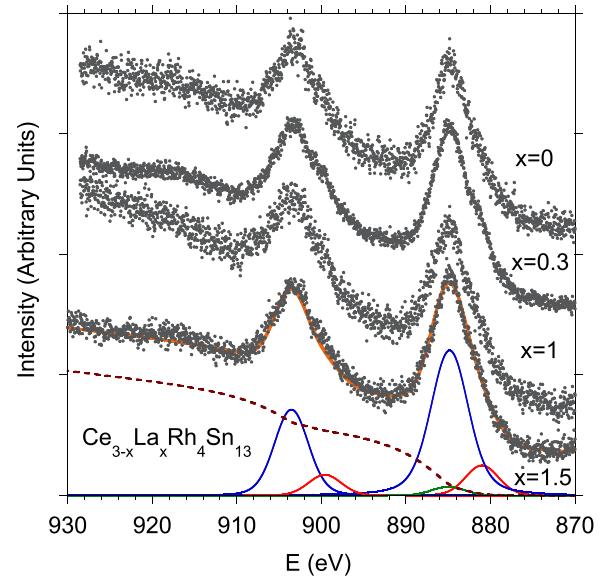


FIG. 4. (Color online) $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$; the Ce 3d XPS spectra measured at the room temperature. The XPS spectrum of $\text{Ce}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ is deconvoluted, based on the Gunnarsson-Schönhammer theoretical model and displays SO components $3d^9 4f^1$ (blue line), $3d^9 4f^2$ (red line). The Sn $3s$ peak at 885 eV provides $\sim 15\%$ of the total peak intensity due to $3d^9_{5/2} 4f^1$ final states (green line). The solid yellow line shows the fit after deconvolution to the XPS data.

suggested [9] a connection between this charge accumulation in the bonding of nearest-neighboring Sn2 and Rh atoms, leading to a local distortion of the Sn2 cages, which then modifies the electronic structure and divers physical properties of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and similar compounds. In this work, we investigate the charge accumulation around Ce, Rh, and Sn atoms when the Ce atomic positions are systematically substituted by La. We have calculated the 3D charge density for different components x of the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ series using virtual crystal approximation and FPLO method. Calculations were performed for an effective rare-earth (RE) atom, which had atomic number $Z = 57 + \frac{3-x}{3}$. The following figures represent a linear interpolation of charge density across various directions within the unit cell, based on a $52 \times 52 \times 52$ grid.

Figures 5–8 show the difference in charge density $\Delta\rho_e$, which represents the difference between the crystalline electron density of an $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ alloy and the 3D electron density of $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ to illustrate the reorganizing of charge distribution accompanying the bond formation in the system of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. Figure 5 shows the result in the case of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ along the bonding line A indicated in Fig. 1. As can be expected, the charge density located on Ce atom is proportional to $(3-x)$, which means that La doping decreases the charge density located on the $6d$ sites. More interesting is the difference charge density fluctuation between Ce atoms, generated by the nearest Sn2 atoms. The amplitude of the charge fluctuation is small, we therefore plot $\Delta\rho_e^{1/4}$ to extend the effect. Figure 6 displays the variation in $\Delta\rho_e$ charge density along the bonding line C between Sn1 and Sn2 atoms. The significant charge accumulation is inside the cage Sn1(Sn2)_{12} between Sn1 and Sn2 atoms, which implies weak

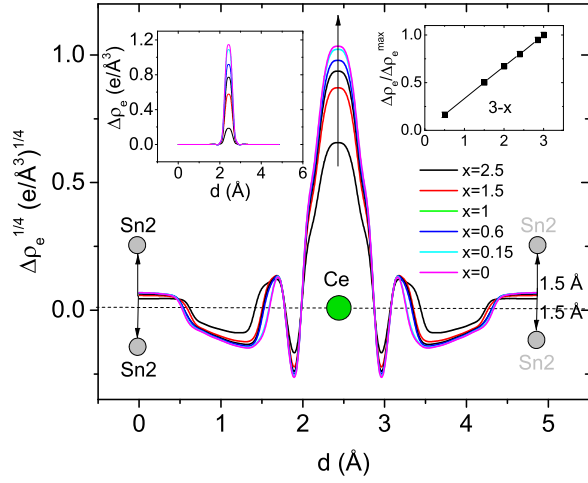


FIG. 5. (Color online) $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ charge density $\Delta\rho_e^{1/4}$ near Ce plotted along line A (line A is drawn in Fig. 1). The left and right insets displays the charge accumulation $\Delta\rho_e$ and $\Delta\rho_e/\Delta\rho_e^{\max}$ on the rare-earth atom position $6d$, respectively, vs La doping, where $\Delta\rho_e^{\max}$ represents the maximum value of difference charge density obtained for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$.

covalent bonding interaction. Figure 7 shows the variation in $\Delta\rho_e$ charge density along the line B between Sn1-Rh-Sn1 atoms. For all components of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ with $x > 0$, the difference charge density on Rh is negative and strongly x -dependent, the maximum negative value of $\Delta\rho_e$ is obtained for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. Simultaneously, a high charge density accumulation is observed between Rh and Sn2 atoms (c.f. Figs. 6 and 8), which supports the shift of the charge from the Rh atom to inside the Sn2 cage. Figure 8 shows the map of $\Delta\rho_e$ in the plane $(00\frac{1}{4})$ displayed in Fig. 1. It is clearly visible as a high charge density between Rh and Sn2 atoms, which implies a strong covalent bonding

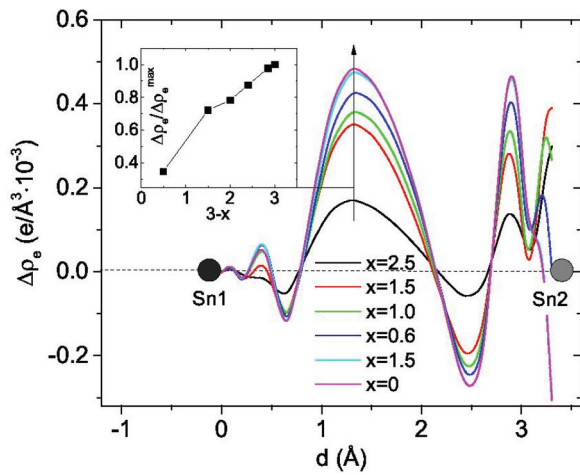


FIG. 6. (Color online) $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ charge density $\Delta\rho_e$ plotted along line C (line C is drawn in Fig. 1) between Sn1 and Sn2 atoms. The inset displays the charge accumulation $\Delta\rho_e$ and $\Delta\rho_e/\Delta\rho_e^{\max}$ located between Sn1 and Sn2 vs La-doping, where $\Delta\rho_e^{\max}$ represents the maximum value of difference charge density obtained for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$.

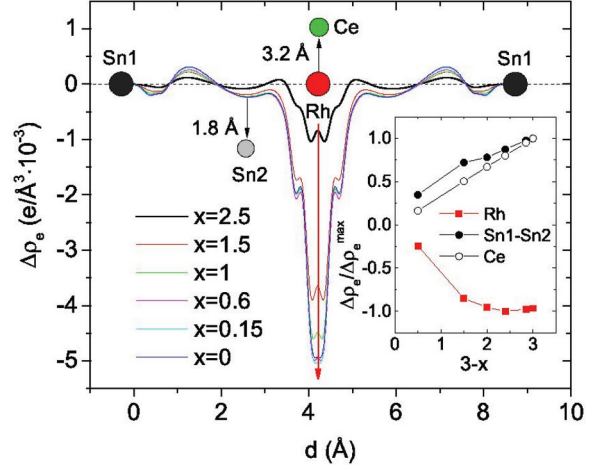


FIG. 7. (Color online) Charge density $\Delta\rho_e$ plotted along line B (line B is drawn in Fig. 1) representing the nearest-neighbor Sn1-Rh-Sn1 bonding. The inset displays the charge accumulation $\Delta\rho_e/\Delta\rho_e^{\max}$ vs La-doping, located on Ce, Rh atoms and in the middle of Sn1-Sn1 distance.

interaction. The bonding features among Rh and Sn2 atoms as well as between Sn1 and Sn2 could cause deformation of $\text{Sn1}(\text{Sn2})_{12}$ and $\text{Ce}(\text{Sn2})_{12}$ cages, this is indeed observed for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and similar compounds [9]. A subtle structural transition from a cubic phase to the superlattice variant at about 160 K was observed with accompanying distinct anomalies in the electrical resistivity [3], magnetic susceptibility, and specific heat [9,16], and quantum criticality [17]. In this paper, we are focused on the low-temperature properties of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$.

B. Magnetic properties of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$

The core-level Ce 3d XPS spectra give evidence for the stable Ce^{3+} ion configuration in the system of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ alloys, also a relatively small on-site hybridization energy Δ eliminates the valence fluctuation effect of Ce. Our complex research indicates a single-ion Kondo behavior and shows that

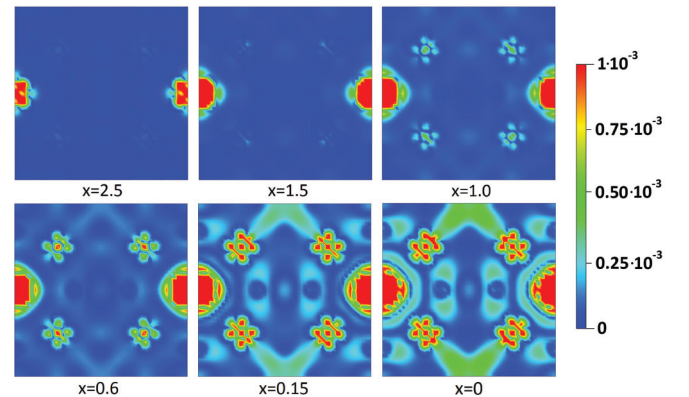


FIG. 8. (Color online) The difference charge densities $\Delta\rho_e$ (electron/ \AA^3) for the plane $(00\frac{1}{4})$ of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ provided with a legend. The charge density maps reveal that the strongest charge accumulations are located between Rh and Sn2 atoms.

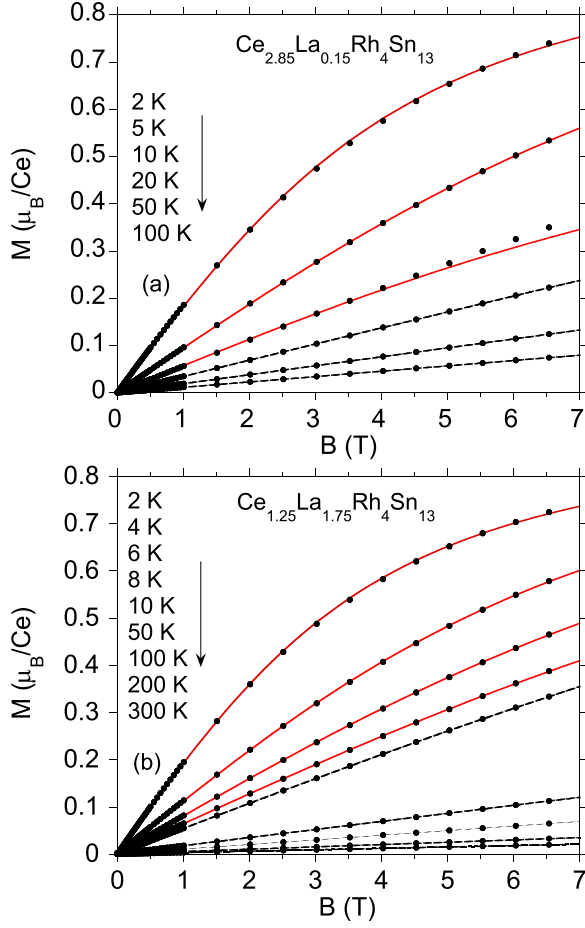


FIG. 9. (Color online) Magnetization M per formula unit vs magnetic field B measured at different temperatures for $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_{1.25}\text{La}_{1.75}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. The red solid lines are fits of the Langevin function to the magnetization data at the lowest temperatures.

the weak magnetic correlations of Ce magnetic moments in the cerium reach $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ samples. Our interpretation of the magnetic data is based on the results from spin-polarized band-structure calculations, which showed a weakly magnetic ground state of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. Also, the calculated from the charge density analysis covalent bondings between Rh-Sn2 and Sn1-Sn2 atoms suggest deformation of the Sn_{12} cage, which will be used for interpretation of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ data.

Figure 9 shows the magnetization M vs B isotherms for $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_{1.25}\text{La}_{1.75}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ characteristic of the paramagnets. They are well approximated by the Langevin function $L(\xi) = \coth(\xi) - 1/\xi$, where $\xi = \mu B/k_B T$ with total magnetic moment $\mu \approx 1 \mu_B$ at $T = 1.8$ K and do not show any hysteresis in the field dependence of M . We note that the magnetization M is well approximated by the Langevin function for the all components of the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ series with $x \neq 0$. Figure 10 shows the temperature dependence of the dc magnetic susceptibility χ and inverse susceptibility data, $1/\chi$, for chosen samples of the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ series, measured in a magnetic field of 1000 Gs. The curvature in $1/\chi$ as well as a high-temperature effective moment slightly

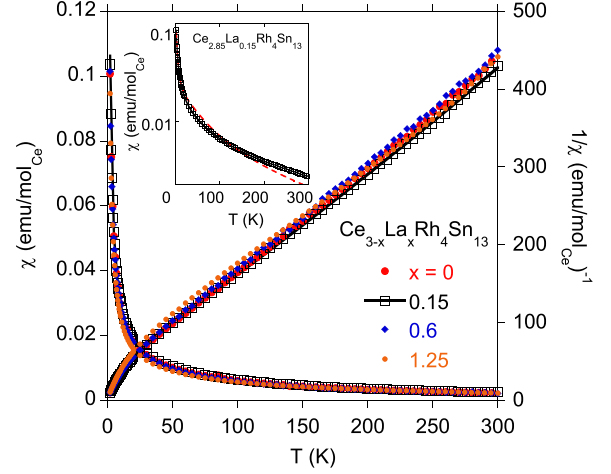


FIG. 10. (Color online) Magnetic susceptibility χ and $1/\chi$ of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ in external field of 1000 Gs. The red line represents the CEF fit to $1/\chi$ data for $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, with the two excited doublets separated from the ground-state doublet by energy $\Delta_1 = 40.5$ K and $\Delta_2 = 280.5$ K, respectively. In the inset, the dotted line shows the CEF fit to $\chi(T)$ data for the ground-state doublet (Γ_7) and excited quartet (Γ_8) separated by 107 K.

smaller than the value $2.54 \mu_B$ expected for Ce^{3+} ion suggests the presence of both the crystalline-electric field (CEF) and Kondo effects. In a cubic environment, CEF will split the sixfold-degenerate Ce Hund's rule $J = 5/2$ into a Γ_7 doublet and a Γ_8 quartet [18]. An entropy analysis of the specific heat data (which will be discussed later) suggests the Γ_7 doublet as a ground state and a low-lying excited state. The fitted CEF susceptibility is given by the expression

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{N(g_J\mu_B)^2}{Z} \left(\sum_{m \neq n} |\langle m | J_i | n \rangle|^2 \frac{1 - e^{-\beta \Delta_{mn}}}{\Delta_{mn}} e^{-\beta E_n} + \sum_n |\langle n | J_i | n \rangle|^2 \beta e^{-\beta E_n} \right) + \chi_0, \quad (1)$$

where g_J is the Lande g factor, E_n and $|n\rangle$ are the n th eigenvalue and eigenfunction, respectively, J_i is a component of the angular momentum, and $\Delta_{mn} = E_n - E_m$, $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ and $\beta = 1/k_B T$. In Fig. 10, this scenario (i.e., $\Gamma_7 - \Gamma_8$ CEF splitting) does not fit well the $\chi(T)$ data (the best fit represents the dotted line in the inset to the figure). The experimental $\chi(T)$ and $1/\chi(T)$ curves can be, however, well described in terms of CEF model considering the tetragonal Ce point symmetry, where the $J = 5/2$ multiplet of Ce^{3+} ion splits into three doublets separated from the ground state by energies $\Delta_1 \approx 40$ K and $\Delta_2 \approx 300$ K, respectively, and $\chi_0 \approx -0.00025$ emu/mol. The Van Vleck formula supplemented by the temperature-independent Pauli contribution χ_0 takes the form

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{N\mu_B^2}{k_B} \frac{\sum_i (a_i/T + b_i) e^{-\beta \Delta_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \Delta_i}} + \chi_0, \quad (2)$$

where summations run over all i states of energies E_i and $\Delta_i = E_i - E_0$, and k_B is a Boltzman constant. Each thermally populated level contributes to the susceptibility: (i) by the low-frequency term, otherwise orientation, diagonal,

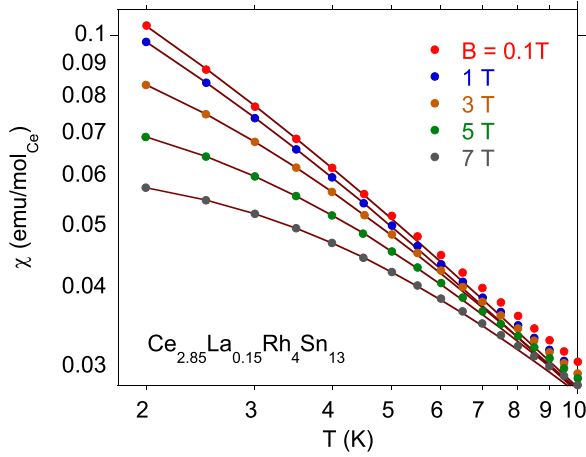


FIG. 11. (Color online) Magnetic susceptibility χ of $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ vs external magnetic field. The lines represent the fit of the resonance level Kondo model.

or Curie term a_i/T , or (ii) by the high-frequency term, otherwise polarization, off-diagonal, or Van Vleck term b_i . The first is the manifestation of the presence of a permanent magnetic moment (existing without the applied magnetic field), the second contribution is of polarization origin, and the corresponding magnetization is a sum of small induced moments that are collinear with the external field [19]. Fitting this expression to the experimental $1/\chi$ data (c.f. Fig. 10) yields the energy $\Delta_1 = 40.5$ K and $\Delta_2 = 280.5$ K for the sample $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, and similar CEF splitting for the other x components of the series. These Δ_1 and Δ_2 values are in reasonable agreement with that obtained from a neutron scattering study [20] and findings of Gamża *et al.* [12].

The low-temperature magnetic susceptibility as a function of T for various magnetic fields is plotted in Fig. 11. The $\chi(T)$ data are well approximated by *resonance level* Kondo model [21]. This model has a resonance of Lorentz shape and width Δ at the Fermi energy, which is roughly equal to the Kondo energy $k_B T_K$. Within the Kondo resonant-level model the susceptibility is expressed by

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi^2 k_B T} \text{Re} \left\{ (2S+1)^2 \psi' \left[1 + \frac{\Delta + ig\mu_B H}{2\pi k_B T} (2S+1) \right] - \psi' \left(1 + \frac{\Delta + ig\mu_B H}{2\pi k_B T} \right) \right\}, \quad (3)$$

where ψ' is the first derivative of the digamma function. The fitting parameter Δ is field dependent and increases with increasing the field, which is typical for the single-ion Kondo system [22]. The level width Δ/k_B , e.g., for $\text{Ce}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ is found to increase with magnetic field from 1.3 K to $\Delta/k_B = 4.2$ K for $B = 7$ T.

Figure 12 shows the specific heat of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ below 10 K as $C(T)/T$. The large value of $C(T)/T$ for $T \rightarrow 0$ typical for heavy Fermi liquid is characteristic for all $x \neq 0$ compounds of the series. The $4f$ contribution to the specific heat, $\Delta C(T)$, is well approximated by the Kondo resonant-level model [21]. Within this model the Kondo-impurity contribution ΔC with effective spin $S = 1/2$

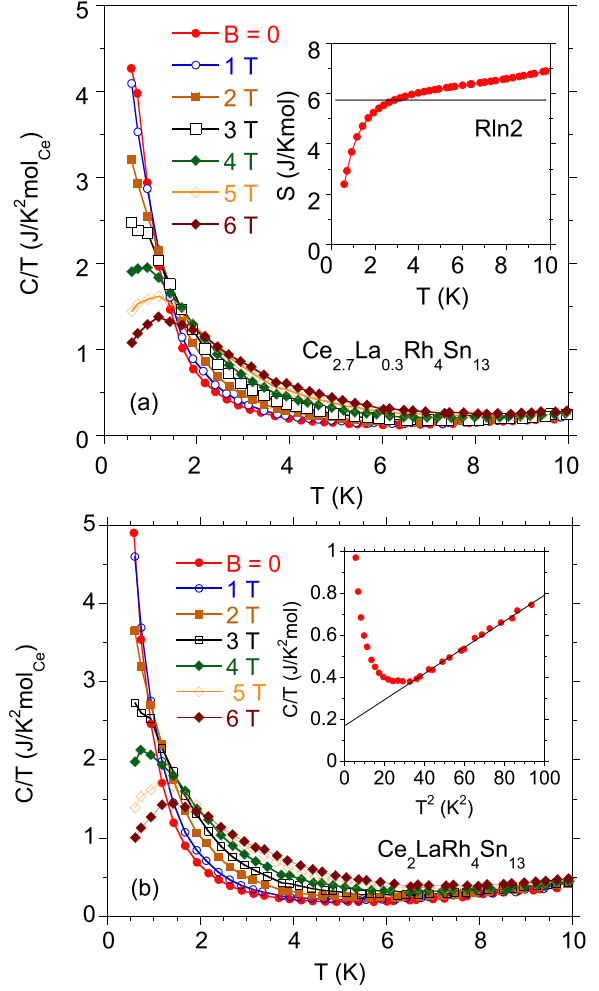


FIG. 12. (Color online) The low-temperature specific heat $C(T)/T$ for $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ (a) and $\text{Ce}_2\text{LaRh}_4\text{Sn}_{13}$ (b) in various applied magnetic fields. The inset in (a) shows the entropy vs temperature, in the lower panel the inset shows electronic specific heat $C(T)/T$ vs T^2 .

is described by the formula

$$\Delta C = k_B \frac{2S\Delta}{\pi k_B T} - 2k_B \text{Re} \left\{ \frac{(\Delta + ig\mu_B H)^2}{(2\pi k_B T)^2} \times \left\{ (2S+1)^2 \psi' \left[1 + \frac{\Delta + ig\mu_B H}{2\pi k_B T} (2S+1) \right] - \psi' \left(1 + \frac{\Delta + ig\mu_B H}{2\pi k_B T} \right) \right\} \right\}, \quad (4)$$

where R is the universal gas constant. The level width Δ/k_B is found to increase with magnetic field from about 0.5 K for $B = 0$ to about $\Delta/k_B = 2.3$ K for $B = 0.7$ T in the case of the investigated $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ compounds (c.f. Fig. 13). Figure 14 shows the electronic coefficient in the specific heat, $\gamma_0^{\text{exp}} \equiv C(T)/T$, obtained from the linear dependence of $C(T)/T = \gamma_0^{\text{exp}} + \beta T^2$ (c.f. inset to Fig. 12) and the $\gamma_0^{\text{calc}} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(\epsilon_F)$, where $N(\epsilon_F)$ represents the density of electronic states at the Fermi level, calculated within the virtual crystal approximation. The distinct deviation between the γ_0

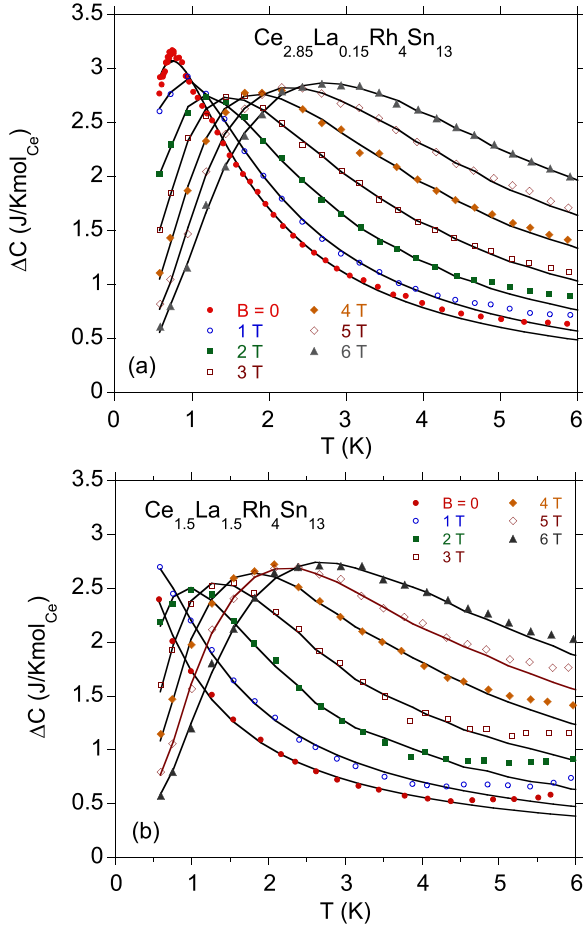


FIG. 13. (Color online) ΔC vs temperature in various applied magnetic fields. The lines represent the fit of resonance level model to experimental data.

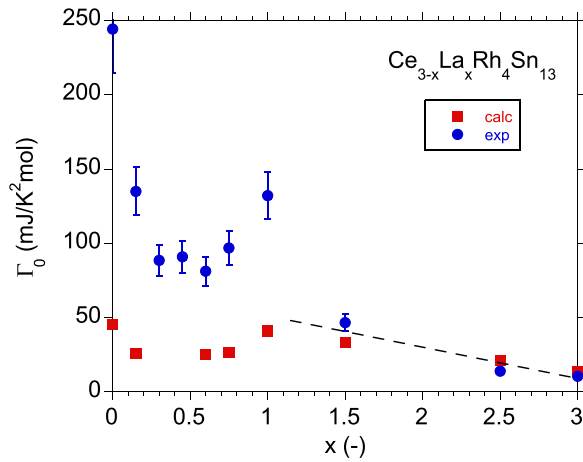


FIG. 14. (Color online) $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ electronic specific heat coefficient $\gamma_0^{\text{exp}} \equiv C(T)/T$ experimentally obtained from the linear dependence of $C(T)/T$ vs T^2 at $T^2 = 0$ in the temperature region between ~ 5 and ~ 10 K (points) compared with the calculated Sommerfeld coefficient, using VCA approach within the FPLO method (squares).

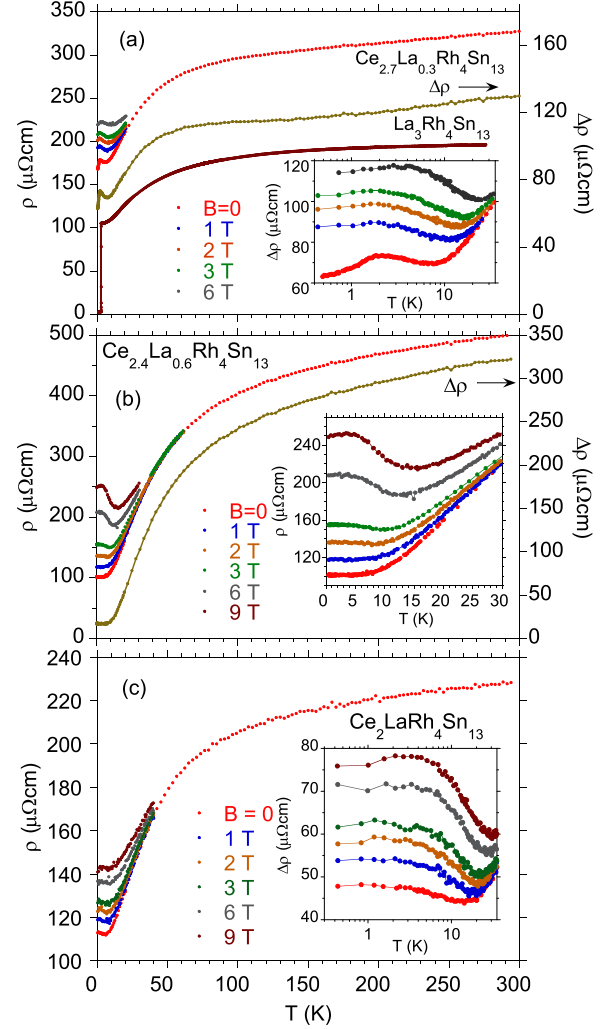


FIG. 15. (Color online) $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ electrical resistivity $\rho(T)$ vs magnetic field for $\text{Ce}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, and the difference $\Delta\rho = \rho(\text{sample}) - \rho(\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13})$ at $B = 0$ (a), for $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and the difference $\Delta\rho$ at $B = 0$ (b), and for $\text{Ce}_2\text{LaRh}_4\text{Sn}_{13}$ (c). The insets show the proper $\Delta\rho$ (or ρ) data vs $\log T$ for $T < 30$ K.

values and VCA calculations indicates, for the samples $x \leq 1$, a strong f -electron correlation effect, which is not taken into account within the basic LSDA-based calculations. The γ 's plotted across the Ce concentration range show a trend to the better agreement between the experimental and calculated γ values when the content of La increases, due to weakness of the f -electron correlations. From $\beta = \frac{12}{5}N\pi^4 R\theta_D^{-3}$, we estimated a Debye temperature of about 180–200 K for the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ compounds.

Figure 15 displays the temperature dependence of the electrical resistivity ρ under applied magnetic fields for selected $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. We also show the Ce $4f$ contribution to the resistivity $\Delta\rho = \rho(\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}) - \rho(\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13})$ [23]. At higher temperatures, ρ of $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ exhibits a significant deviation from the typical metallic behavior, which is often observed for the d -electron type metals [24] and could be attributed to the interband s - d scattering [25]. A similar interband s - d scattering is also

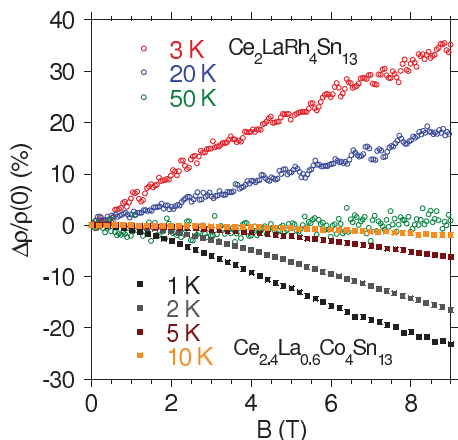


FIG. 16. (Color online) Magnetoresistivity $\Delta\rho/\rho(0)$ at different temperatures vs magnetic field for $\text{Ce}_2\text{LaRh}_4\text{Sn}_{13}$ (open circles) and $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

present in the remaining compounds of the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ system. Furthermore, the magnetic contribution $\Delta\rho$ can be associated both with the crystal field effect and coherence. The coherence is more significant for the samples with large Ce content (i.e., for $x \leq 0.3$) and will be discussed, while the CEF effect is apparent in all $\Delta\rho$ data, since the magnetic susceptibility measurements revealed a Schottky anomaly at similar temperatures.

The weak maximum in zero magnetic field resistivity at about 2 K suggests the magnetic scattering for the samples $x \leq 0.3$ [Fig. 15(a)], related to the incipient short-range magnetic ordering. For the sample $x > 0.3$, the magnetic correlations are weak or not present [c.f. Fig. 15(b)], whereas the more diluted Ce samples exhibit at the lowest temperatures the $\Delta\rho \sim -\ln T$ behavior, characteristic of the Kondo impurity effect [c.f. Fig. 15(c)]. The maximum that appears at ~ 4 K in the fields of 6 T can be attributed to the scattering on the Zeeman split of the crystal field ground doublet. We also observed below about 50 K the positive contribution to the magnetoresistance of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, which significantly increases with applied magnetic field. The mechanism of this positive magnetoresistance is not clear when the similar $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ [26] and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ [27] compounds exhibit the opposite behavior, and will be discussed below. In Fig. 16, we compare the magnetoresistivities $\Delta\rho/\rho(B=0)$, where $\Delta\rho = \rho(B) - \rho(B=0)$ of $\text{Ce}_2\text{LaRh}_4\text{Sn}_{13}$ [positive magnetoresistivity (MR)] and $\text{Ce}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ (negative effect) at different temperatures. One of the reasons may be the suppression of the coherence Kondo state by an external magnetic field, which causes an increase in resistivity at temperatures below the coherence maximum. It should be noted here that for a series of compounds $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, where $M = \text{Co}, \text{Ru}, \text{and Rh}$, the coherence Kondo state is explicit in the resistivity data only for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [28]. An increase of the resistivity of La-diluted $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ with increasing magnetic field could also result from the so-called *magnetic precursor effect*, proposed to explain anomalous transport properties of some Gd-based intermetallics [29]. A magnetic disorder-induced localization of electrons can develop far before a magnetic order sets in. This is more probable scenario for La-doped $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, which

exhibit magnetic correlations of the magnetic moments of Ce. Such a localization implies a positive resistivity in applied fields. The positive ρ versus B increase is observed too for heavy fermions and Kondo lattices, as discussed in Ref. [29]

C. Physical discussion and summary

Our complex investigations of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ merely indicate on the changeover from a Kondo lattice state for $x \leq 0.3$ to a single-ion Kondo behavior state for $x > 0.3$. In the resistivity and specific-heat data, there is also observed a contribution from short-range magnetic correlations resulting from an atomic disorder. In this aspect, a La-diluted nonmagnetic heavy-fermion compound CeNi_2Ge_2 close to an antiferromagnetic QCP [30] would be interesting for the discussion of the low-temperature properties of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. Namely, this $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2\text{Ge}_2$ system exhibits two Fermi liquid (FL) regimes separated by a non-FL region for $0.5 \leq x \leq 0.98$, despite the absence of a magnetic order. The NFL-like behavior is, however, questionable since the low-lying magnetic phase transition has not been observed in this system. In the case of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, a number of experiments revealed, however, that the system evidently shows short-range magnetic correlations, therefore the low-temperature behaviors are of different origin in relation to CeNi_2Ge_2 . In the literature are known examples of other Ce-based heavy fermions where La atoms diluting the 4*f*-electron element were in fact found to produce a magnetic order of the spin-glass-like type, e.g., $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}_2$ [31] or $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$ [32]. Similar short-range magnetic correlations observed recently [2,20] in $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ are visible too for the isostructural substitution of Ce with La in $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. Our complex studies also suggest that the system evolves from a magnetically correlated Kondo lattice state to a single-ion Kondo impurity state when the La content increases. This thinking allows us to analyze the 4*f* contribution to the specific heat, resistivity, and magnetic susceptibility in terms of the single-ion Kondo model. Note, however, that the inhomogeneous magnetic state of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ also suggests that the system could reach the magnetic ground state in the case of the weakly off-stoichiometric sample. Recently, our theoretical simulation of the vacancies at the Sn sites revealed that the magnetic ground state of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ is very sensitive to the Sn content [12]. Even slight nonhomogeneity or nonstoichiometry can result in different magnetic properties, as was investigated experimentally in Refs. [28,33,34]. The possible existence of a magnetic ordered phase has important consequences in the concept of quantum criticality in $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and similar materials. We have shown, however, that alloying does not give an antiferromagnetic quantum critical point in the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ system. In particular, the low-temperature specific-heat data, $C(T)/T$, do not demonstrate either power-law or $-\ln T$ behavior, moreover, the suite of experiments and theoretical analysis allow us to interpret the low-temperature behaviors in terms of the single-ion Kondo model. We also explained that the *magnetic character* of Ce ion is strongly dependent on its local environment. The difference charge density plots exhibit exceptionally strong charge accumulations located between the nearest-neighboring Sn2 and Rh, which implies covalent bonding interaction and leads to local deformation of the Sn_{12}

cages occupied by Ce (or Sn1). As a result of this local deformation of the cage, the thermodynamic properties of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ are determined by the CEF splitting of the $J = 5/2$ multiplet into three doublets separated by energies $\Delta_1/k_B \approx 40$ K and $\Delta_2/k_B \approx 300$ K from the ground-state doublet. The Kondo lattices are usually discussed in terms of the two temperature scales: the usual single-impurity Kondo scale and the coherence, both depend on the CEF. The first is responsible for T_{\min} and $\rho \sim -\ln T$, while the coherence is reflected in T_{\max} in the $\rho(T)$ curves. At low temperature, in a Kondo lattice system, there is a competition between a tendency for the resistivity to increase due to Kondo effect and to decrease because of the singlet nature of the coherent ground state. T_{\max} obtained from the $\Delta\rho$ resistivity data represents a good characteristic of T_K (for the Kondo lattice, T_K at a higher temperature region represents a Kondo effect on the total $J = 5/2$ manifold, to distinguish the high- T T_K we use the notation T_K^J). In the case of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, $T_{\max} \sim 50$ K. In the Kondo lattice state, $T_K = \frac{W}{2} \exp[-\frac{1}{J_K N(\epsilon_F)}]$, where W is the bandwidth of the bare band (s, d) states with DOS at ϵ_F equal to $N(\epsilon_F)$. The value J_K is the Schrieffer-Wolf exchange coupling integral [35], for $V, \epsilon_f \ll U$, $J_K \sim -|V|^2/\epsilon_f$, where ϵ_f is the bare $4f$ level location with respect to the Fermi level and U is the magnitude of the intra-atomic (f - f) Coulomb repulsion between electrons. A very crude estimate gives T_K^J of ~ 70 K, using the data obtained from the $3d$ XPS spectra and DOS calculations. Using $\Delta_{fs} \cong 70$ meV and ϵ_f of about 0.1 eV, we estimated $J_K = \sim 0.009$ eV. For $N(\epsilon_F) \approx 201/\text{eV}$ and the bandwidth of about 4 eV, we roughly have estimated T_K^J value, which corresponds to the Kondo effect on the total ($J = 5/2$) manifold. Based on this very crude estimate, we can suggest a possible scenario to explain the resistivity increase below 70 K in an applied magnetic field.

Let us apply the above results to the following discussion of the experimental data. The system $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ exhibits very similar $C(T)/T$ and $\chi(T)$ dependencies. (i) The curvature in $\chi(T)$ can be well described in terms of a CEF model considering the lower than cubic symmetry where the $J = 5/2$ multiplet of Ce^{3+} ion splits into three doublets separated from the ground state by energies $\Delta_1/k_B \approx 40$ K and $\Delta_2/k_B \approx 300$ K. The resistivity of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ samples with $x = 0$ and $x = 0.3$ clearly shows the maximum at about 50 K due to the Kondo coherence effect. The coherent state is affected by an external field, then because of the suppression of the coherent Kondo effect, the resistivity would

increase. There is also a possible *magnetic precursor effect*, which leads to an enhancement of the magnetoresistivity under increasing magnetic field, or both effects. A clear-cut answer, however, requires modeling on the basis of theoretical research. The strong positive magnetoresistivity can also result from the d -band character of the conduction electrons, and the strong s - d hybridization. Such a scenario is well confirmed experimentally for isostructural $\text{Y}_3\text{Ir}_4\text{Ge}_{13}$, where the MR is positive [36] as in the case of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. Strydom (Ref. [36]) interprets the positive MR behavior as a result of strong d -electron interaction in a d -electron transition metal, which could be brought about by a large d band spectral weight of the conduction electrons. This interpretation requires a confirmation by the band-structure calculations (these studies are in progress), but it seems that this scenario can also be justified experimentally. Namely, our systematic studies of the $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ intermetallics have shown that the MR effect depends on the metal M; in the case of Co, the MR is negative [26], for Ru, the magnetoresistivity is very small, but positive [27] (at the low-temperature region $\Delta\rho/\rho(0) \approx +1\%$), while for Rh, the MR exhibits a strong positive effect. (ii) The low-temperature magnetic susceptibility and specific heat are well fitted by a Kondo resonant-level model with a very small Kondo resonance width Δ/k_B of about 1 K. The zero-field resistivity suggests at the lowest temperatures the presence of short-range magnetic correlations, which are easily removed by the magnetic field. Our complex investigations do not confirm a long-range magnetic order and the presence of a quantum critical point in the system $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$.

The results (i) and (ii) are consistent with our band-structure calculations and the XPS data. The Ce $3d$ XPS spectra point to a stable configuration of the Ce $4f^1$ shell and a weak hybridization between the $4f$ and the conduction band states, which well correlates with the Kondo effect and coherence, both observed at relatively low temperatures. The chemical bondings between Rh and Sn2 resulting from the calculated charge density distribution explain the deformation of the $\text{Ce}(\text{Sn}2)_{12}$ cuboctahedra cages and the CEF properties of the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ compounds.

ACKNOWLEDGMENT

We thank National Science Centre (NCN) for financial support, on the basis of decision No. DEC-2012/07/B/ST3/03027.

- [1] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (Taylor and Francis, London, 1990).
- [2] U. Köhler, A. P. Pikul, N. Oeschler, T. Westerkamp, A. M. Strydom, and F. Steglich, *J. Phys.:Condens. Matter* **19**, 386207 (2007).
- [3] E. L. Thomas, H.-O. Lee, A. N. Bonkston, S. MaQuilon, P. Klavins, M. Moldovan, D. P. Young, Z. Fisk, and J. Y. Chan, *J. Sol. State Chem.* **179**, 1642 (2006).
- [4] A. L. Cornelius, A. D. Christianson, J. L. Lawrence, V. Fritsch, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and P. G. Pagliuso, *Physica B* **378–380**, 113 (2006).

- [5] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [6] J. Kondo, *Prog. Theoret. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [7] J. P. Remeika, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, H. Barz, J. M. Rowel, D. B. McWhan, J. M. Vandenberg, D. E. Moncton, Z. Fisk, L. D. Woolf, H. C. Hamaker, M. B. Maple, G. Shirane, and W. Thomlinson, *Sol. State Commun.* **34**, 923 (1980); J. L. Hodeau, M. Marezio, J. P. Remeika, and C. H. Chen, *ibid.* **42**, 97 (1982).
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [9] A. Ślębarski and J. Goraus, *Phys. Rev. B* **88**, 155122 (2013).

- [10] K. Koepernik and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999); I. Opahle, K. Koepernik, and H. Eschrig, *ibid.* **60**, 14035 (1999); K. Koepernik, B. Velicky, R. Hayn, and H. Eschrig, *ibid.* **55**, 5717 (1997); H. Eschrig, K. Koepernik, and I. Chaplygin, *J. Solid State Chem.* **176**, 482 (2003); www.fplo.de.
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [12] M. Gamża, W. Schnelle, A. Ślebarski, U. Burkhardt, R. Gumeniuk, and H. Rosner, *J. Phys.:Condens. Matter* **20**, 395208 (2008).
- [13] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1983).
- [14] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierrek, R. Lässer, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **27**, 7330 (1983).
- [15] A. Ślebarski, T. Zawada, J. Spalek, and A. Jezierski, *Phys. Rev. B* **70**, 235112 (2004).
- [16] C. S. Lue, H. F. Liu, S.-L. Hsu, M. W. Chu, H. Y. Liao, and Y. K. Kuo, *Phys. Rev. B* **85**, 205120 (2012).
- [17] L. E. Klintberg, S. K. Goh, P. L. Alireza, P. J. Saines, D. A. Tompsett, P. W. Logg, J. Yang, B. Chen, K. Yoshimura, and F. M. Grosche, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 237008 (2012).
- [18] K. R. Lea, M. J. K. Leask, and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1381 (1962).
- [19] J. Mulak, *J. Less-Common Met.* **121**, 141 (1986).
- [20] D. T. Adroja, A. M. Strydom, A. P. Murani, W. A. Kockelmann, and A. Fraile, *Physica B* **403**, 898 (2008).
- [21] K. D. Schotte and U. Schotte, *Phys. Lett.* **55**, 38 (1975).
- [22] P. D. Sacramento and P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* **40**, 431 (1989).
- [23] Note that the measured resistivities of both $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ contain defect related resistivities due to disorder and structural defects (off stoichiometry, c.f., Ref. [12]), this contribution is not taken into account, even though it is not negligible. We considered similar defects for the system of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ alloys.
- [24] F. Canepa and S. Cirafici, *J. Alloys Compd.* **232**, 71 (1996).
- [25] N. F. Mott, *Proc. R. Soc. A* **153**, 699 (1936).
- [26] A. Ślebarski, M. Fijałkowski, and J. Goraus, *Intermetallics* **54**, 199 (2014).
- [27] A. Ślebarski, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, and P. Witas, *J. Alloys Compd.* **615**, 921 (2014).
- [28] A. Ślebarski, B. D. White, M. Fijałkowski, J. Goraus, J. J. Hamlin, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **86**, 205113 (2012).
- [29] R. Mallik and E.V. Sampathkumaran, *Phys. Rev. B* **58**, 9178 (1998).
- [30] A. P. Pikul, U. Stockert, A. Steppke, T. Cichorek, S. Hartmann, N. Caroca-Canales, N. Oeschler, M. Brando, Ch. Geibel, and F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 066405 (2012).
- [31] C. R. Rotundu and B. Andraka, *Phys. Rev. B* **74**, 224423 (2006).
- [32] A. Ślebarski, J. Spalek, M. Fijałkowski, J. Goraus, T. Cichorek, and Ł. Bochenek, *Phys. Rev. B* **82**, 235106 (2010).
- [33] Y. Ōdachi, C. Tonohiro, A. Thamizhavel, H. Nakashima, S. Morimoto, T. D. Matsuda, Y. Haga, K. Sugiyama, T. Takeuchi, R. Settai, M. Hagiwara, and Y. Ōnuki, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 249 (2007).
- [34] J. Custers, M. Kriegisch, M. Müller, A. Thamizhavel, A. M. Strydom, and S. Paschen, *Physica B*, **403**, 1312 (2008).
- [35] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
- [36] A. M. Strydom, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 386205 (2007).

dr hab. Jerzy Goraus

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

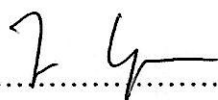
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

A. Ślebarski, P. Witas, J. Goraus, L. Kalinowski, M. Fijałkowski, *Electronic structure and low-temperature study of the $Ce_{1-x}La_xRh_4Sn_{13}$* , Physical Review B 90, 075123 (2014)

mój udział polegał na analizie ciepła właściwego i podatności magnetycznej w oparciu o model Schotte-Schotte, wykonaniu symulacji komputerowych DFT oraz dyskusji wyników.

..... 

Podpis

mgr Lech Kalinowski

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

A. Ślebarski, P. Witas, J. Goraus, L. Kalinowski, M. Fijałkowski, *Electronic structure and low-temperature study of the $Ce_{1-x}La_xRh_4Sn_{13}$* , Physical Review B 90, 075123 (2014)

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów elektrycznych.



.....
Podpis

dr Marcin Fijałkowski

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

A. Ślebarski, P. Witas, J. Goraus, L. Kalinowski, M. Fijałkowski, *Electronic structure and low-temperature study of the $Ce_{1-x}La_xRh_4Sn_{13}$* , Physical Review B 90, 075123 (2014)

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów magnetycznych i ciepła właściwego.



Podpis

5. A2: Badania oporu elektrycznego ciężkofermionowych związków klatkowych $Ce_3M_4Sn_{13}$ ($M = Co, Rh, Ru$) pod wysokim ciśnieniem

5.1. Cel badawczy

W żadnym ze związków $Ce_3Co_4Sn_{13}$, $Ce_3Rh_4Sn_{13}$ i $Ce_3Ru_4Sn_{13}$ nie zaobserwowano dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego. Domieszkowanie również nie indukuje fazy uporządkowanej, co wyklucza obecność kwantowego punktu krytycznego w warunkach normalnych. Wszystkie związki charakteryzują się zachowaniem podatności magnetycznej i ciepła właściwego zgodnym ze scenariuszem, w którym lokalne pole krystaliczne rozszczepia podstawowy sekstet Ce^{3+} na trzy dublety, co świadczy o jego tetragonalnej symetrii względem położenia Ce. Cecha, która charakteryzuje wymienione materiały to przejście strukturalne ze struktury regularnej do supersieci o podwojonym parametrze sieciowym w temperaturze $T_D \sim 160 K$. Przemiana strukturalna uwidacznia się też w anomalii ciepła właściwego, oporu elektrycznego i w podatności magnetycznej [69,97].

Przyłożone zewnętrzne ciśnienie zmienia temperaturę T_D przejścia strukturalnego, jak i wielkość hybrydyzacji, gęstość stanów na poziomie Fermiego oraz siłę sprzężenia magnetycznego. Zmiana ciśnienia pozwala więc na poruszanie się w ramach diagramu Doniacha i może prowadzić do QCP. W związku z tym zdecydowaliśmy się na przeprowadzenia badań ciśnieniowych w tych układach, uwzględniając pomiary oporu elektrycznego oraz obliczenia numeryczne struktury pasmowej i rozkładu ładunku w komórce elementarnej pod ciśnieniem.

5.2. Opis rezultatów

Porównanie wyników symulacji numerycznych wykazało podobne różnicowe rozkłady ładunku $\Delta\rho_e = \rho_e(Ce_3M_4Sn_{13}) - \rho_e(La_3M_4Sn_{13})$ w przypadku związków zawierających Co i Rh, natomiast w przypadku układu z Ru ładunek pochodzący od dodatkowej powłoki f Ce jest inaczej rozłożony. Świadczyć to może o innym sposobie tworzenia się wiązań w związku $Ce_3Ru_4Sn_{13}$. Jednocześnie, w tym związku, dodatkowy ładunek pochodzący od Ce znacznie słabiej gromadzi się wewnątrz klatek utworzonych przez atomy Sn niż w pozostałych dwóch związkach.

Prezentowane badania oporu elektrycznego pod wysokim ciśnieniem i w ustalonej temperaturze wykazały wzrost wartości ρ z ciśnieniem w $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, natomiast spadek ρ dla $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Podobna sytuacja ma miejsce również w referencyjnych związkach z La, co świadczy, że zachowania te nie są wyłącznie skutkiem korelacji i oddziaływań f-elektronowych z pasmem. Obliczenia struktury pasmowej pokazały, że anomalnie duża wartość $\frac{d\rho}{dP}|_{T=\text{const}} > 0$ dla $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ i związków referencyjnych na bazie La wynika z obecności pseudoprzerwy energetycznej na poziomie Fermiego. W przypadku $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ i $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ anomalne zachowanie $\frac{d\rho}{dP}|_{T=\text{const}} < 0$ podyktowane jest obecnością fal spinowych, generowanych przez zjawiska „nestingu” płatów d-elektronowych powierzchni Fermiego.

5.3. Prezentacja artykułu wraz z oświadczeniami współautorów

A2 – A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, *Electrical resistivity of the heavy-fermion-filled cage compound $Ce_3M_4Sn_{13}$ ($M = Co, Rh, Ru$) under high pressure*, PHYSICAL REVIEW B 92, 155136 (2015)

Impact Factor czasopisma: **3.718**

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma: **35 pkt**

DOI: **10.1103/PhysRevB.92.155136**

Mój udział w poniżej załączonym artykule polegał na przygotowaniu próbek, wykonaniu, analizie danych XRD oraz opracowaniu wyników symulacji struktury pasmowej i rozkładu gęstości ładunku. Wkład pozostałych współautorów, w formie oświadczeń, zamieszczono na końcu artykułu.

Electrical resistivity of the heavy-fermion-filled cage compound $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ru}$) under high pressure

A. Ślebarski,^{1,2} J. Goraus,¹ and P. Witas¹¹*Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland*²*Centre for Advanced Materials and Smart Structures, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-950 Wrocław, Poland*

(Received 8 May 2015; published 21 October 2015)

The effect of pressure on electrical resistivity of heavy-fermion compounds $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, where $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ru}$, and the $\text{La}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ counterparts is studied in the framework of the fully relativistic full potential local orbital method. The experiment shows that the electrical resistivity of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ increases with pressure, a similar pressure effect is obtained for isostructural La-based reference metals, while opposite behaviors under pressure are documented for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. The contrasting pressure dependent effects of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ are discussed. In order to clarify the various phenomena the band-structure calculations under applied pressure were performed. Here, we show that the resistivity increase with pressure arises from the formation of interband distances at the Fermi level in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, this pseudo-gap-like effect is also pressure dependent, while in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ the opposite change of resistivity results from the suppression of spin fluctuations under pressure.

DOI: [10.1103/PhysRevB.92.155136](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.155136)

PACS number(s): 71.27.+a, 72.15.Qm, 71.20.-b

I. INTRODUCTION

Heavy-fermion (HF) Kondo lattices display various behaviors, still not well understood, which determine fundamental issues of experimental and theoretical investigations. Current research focuses on the physical properties associated with the possible quantum phase transitions between magnetic and *nonmagnetic* ground states in these materials, since the transition can be relatively easily attained by tuning the competing Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) and Kondo interactions. Several studies under external pressure on cerium-based systems have shown novel phenomena accompanying the presence of the quantum critical point (QCP), which show deviations from Landau Fermi-liquid theory in the electrical resistivity ρ , magnetic susceptibility χ , and specific heat C . The Doniach diagram [1] qualitatively explains the ground-state properties of a Kondo lattice system. The model is based on the relative strength of two competing phenomena, both dependent on the coupling J_{fs} between the local $4f$ moments and the conduction band: the RKKY magnetic interaction leading to the magnetic ground state below $T_{\text{RKKY}} \sim J_{fs}^2 N(\epsilon_F)$ and Kondo effect depicted by $T_K \sim \exp[-1/J_{fs} N(\epsilon_F)]$, where $N(\epsilon_F)$ represents the density of states (DOS) at the Fermi energy. In localized f electron systems and in the systems with broad, flat, and degenerate bands $N(\epsilon_F)$ is generally expected to decrease with pressure [2]. However, in correlated electron Ce-based systems, the sharp peak in DOS due to $4f$ electron resonance is situated in close proximity to the Fermi energy. Dynamics of this resonance with respect to the Fermi energy can be profoundly different depending on whether the $4f$ apex is below or above the Fermi energy. Thus, one can expect that either a decrease or an increase in the density of states could be assigned to the general pressure effect. Therefore the increase of ρ with pressure in a typical heavy-fermion Kondo lattice system, when observed above Kondo temperature [3] or temperature of the coherence between Kondo ions in the lattice [2,4–6], is ascribed to the increase of J_{fs} with pressure [7,8]. A positive $\frac{d\rho}{dP}$ behavior has been recently observed for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ [9]. Recent studies

have shown that $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ exhibits a behavior characteristic of Kondo lattice systems with comparable Kondo and magnetic energy scales and is indeed near a QCP [10,11]; moreover, $C(T)/T$, $\chi(T)$, and $\rho(T)$ indicate below $T \sim 1$ K a presence of the antiferromagnetic correlations. We also demonstrated for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ the positive pressure effect $\frac{d\rho}{dP}$ [12], much stronger for $T < T_D \approx 160$ K, i.e., below the subtle structural distortion at T_D , than the $\frac{d\rho}{dP}$ value obtained at the temperatures $T > T_D$. The positive value of $\frac{d\rho}{dP}$ was at $T < T_D$ also proved for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [12], while for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and its La counterpart $\frac{d\rho}{dP} < 0$. There are many experimental reports that show a decrease in the resistivity with pressure, i.e., $\frac{d\rho}{dP} < 0$, for La-based as well as other normal metals, which can be simply explained by a change in the chemical potential under pressure. This is, however, not a case of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$; our band-structure calculations clearly documented that a maximum in DOS located exactly at the Fermi level does not have any dependence on the pressure within the pressure range $P \leq 2.6$ GPa. The main goal of this work is to understand why the value of $\frac{d\rho}{dT}$ in the system of isostructural $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds is negative for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. We discuss these various pressure dependencies of the electrical resistivity as a result of overlapping of several effects, the most important being change of J_{fs} coupling and/or DOS at ϵ_F with pressure and different covalent bondings in the system of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. The recent investigations [13–15] revealed distinct anomalies in the electrical resistivity in the series of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds at $T_D \sim 160$ K, as a result of a local structural deformation of the $(\text{Sn}2)_{12}$ cages. We explained [15] that this structural distortion significantly changes both the charge distribution inside the $(\text{Sn}2)_{12}$ cages and the charge density accumulation between Rh or Ru and Sn2 atoms, respectively, in $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [16] and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ [17]. Here, we present similar calculations for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. The energy bands and the densities of states were calculated for respective $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds using the fully relativistic full potential local orbital method. The chemical bondings between different atoms were analyzed

based on the charge density maps obtained from band-structure calculations.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Polycrystalline $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ samples were prepared by arc melting the constituent elements on a water cooled copper hearth in a high-purity argon atmosphere with an Al getter, and then annealed at 870 °C for two weeks. All samples were carefully examined by x-ray-diffraction analysis and found to have a cubic structure (space group $Pm\bar{3}n$) [18]. As shown in Fig. 1, the unit cell contains two formulas of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ with Sn1, Ce, metal M , and Sn2 occupying the 2a, 6d, 8e, and 24k Wyckoff sites, respectively (in the figure $M = \text{Co}$). Stoichiometry and homogeneity verified by the microprobe technique (scanning microscope JSM-5410) and by XPS analysis are close to the nominal ratio 3:4:13.

Ambient pressure electrical resistivity ρ was investigated by a conventional four-point ac technique using a Quantum Design physical properties measurement system. Electrical resistivity measurements under pressure were performed in a beryllium-copper, piston-cylinder clamped cell (for details, see Ref. [12]).

The band-structure calculations were accomplished using fully relativistic full potential local orbital method (FPLO9-00-34 computer code [19]) within the local spin density approximation (LSDA). The exchange correlation potential V_{xc} was used in the form proposed by Perdew and Wang [20]. The number of k points in the irreducible wedge of Brillouin zone was 20 for each component of the series; due to a large volume of the unit cell this number was found sufficient to obtain well-converged results. The spin-orbit interactions considered

within fully relativistic calculations reduce symmetry of the magnetic unit cell depending on the chosen magnetization axis. In our calculations we used (0,0,1) as the chosen direction of the magnetization axis. Charge density was evaluated on a $52 \times 52 \times 52$ point grid within the unit cell. The calculations have been performed in a full relativistic spin-resolved way as the nonmagnetic calculations are inherently not reliable for heavy elements such as rare-earth based compounds where the spin-orbit interaction plays an important role.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Covalent bonding in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$: A reference to covalent bonding in $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$

Recently [16,17] we presented the electronic structure of La-doped $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and found covalent bonding between atoms in the unit cell. The charge density difference analysis displayed in both compounds a charge accumulation between the d electron type metal M (Rh or Ru) and Sn2 atoms, which implies a strong covalent bonding interaction. The second type of charge accumulation was calculated between the Sn2 atoms with possible contribution from the neighboring Ce and Sn1 atoms. We suggested that these bonding features among metal M and Sn2 atoms as well as between Sn1 and Sn2 could be a reason of slight deformation of $\text{Sn1}(\text{Sn})_{12}$ and $\text{Ce}(\text{Sn})_{12}$ cages, which indeed is observed at about 160 K [15]. This subtle structural change from the cubic phase to the superlattice variant was observed within the $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ series with accompanying anomalies in electrical resistivity, magnetic susceptibility, and specific heat [13,15]. However, the comparison of the three-dimensional charge density map recently calculated for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [16] and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ [17] explicitly shows significant difference in $\Delta\rho_e$ inside the trigonal prisms. The charge density $\Delta\rho_e$ is defined as a difference between the electron density of the $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ and the electron density of respective $\text{La}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ counterparts to highlight the role of Ce atoms in the binding. Here, we present the charge density analysis for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ in order to compare the charge density map calculated for the series of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. In result, we hope to explain the various behaviors of the electrical resistivity under pressure, experimentally documented for the corresponding $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds.

Figures 2–4 display the difference in charge density $\Delta\rho_e$, to compare the reorganization of charge distribution between atoms of the $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. Thus, charge accumulation between Co and Sn2 atoms, shown in Fig. 2, displays a high charge density $\Delta\rho_e$ located in the plane $(00\frac{1}{4})$ between Co and Sn2 atoms, which looks similar to $\Delta\rho_e$ between Rh and Sn2 atoms in $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. The $\Delta\rho_e$ distribution in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ is quite different; it shows the maximum in charge density $\Delta\rho_e$ located near Ru atoms.

The change in charge density $\Delta\rho_e$ along the bonding line $\text{Sn1}-M-\text{Sn1}$ is for the series of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds compared in Fig. 3. It is worth noting that the $\Delta\rho_e$ change on Ru is positive, while for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ $\Delta\rho_e$ on metal M it is negative. The negative value of $\Delta\rho_e$ indicates the shift of the charge from the Rh and Co atom to inside the $(\text{Sn2})_6$ cage. Figure 4 exhibits $\Delta\rho_e$ change along the line

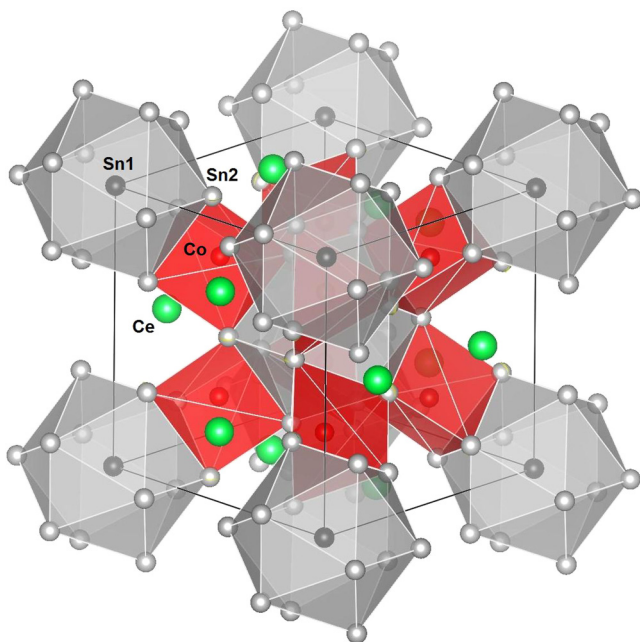


FIG. 1. (Color online) The unit-cell structure of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ highlighting the arrangement of the $\text{Sn1}(\text{Sn})_{12}$ cages and corner-sharing $\text{Co}(\text{Sn2})_6$ trigonal prisms. Ce atoms are shown as green balls, Co atoms are red balls, Sn2 are gray, and Sn1 are dark green balls.

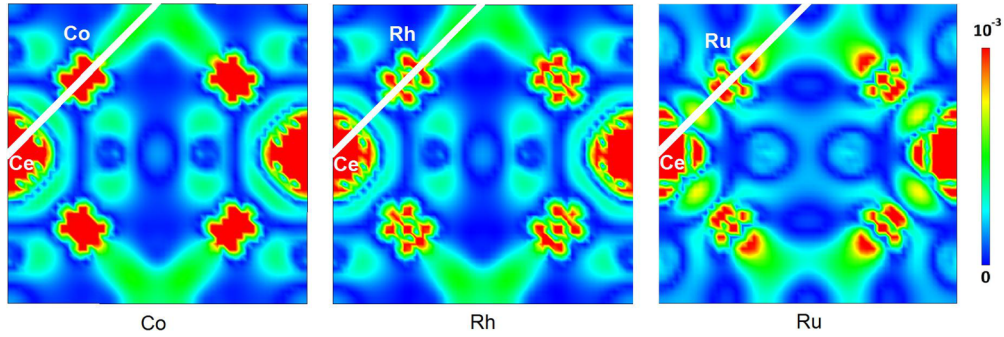


FIG. 2. (Color online) Difference charge density map $\Delta\rho_e$ in $\text{electron}/\text{\AA}^3$ for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ is compared with $\Delta\rho_e$ obtained recently for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [16] and for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ [17], and comparison of $\Delta\rho_e$ in the plane $(00\frac{1}{4})$. The white dotted line sets the direction of the charge distribution between the metal M and Sn2 atoms located in the plane.

between the atoms Sn1 and Sn2. It seems interesting that the charge accumulation inside the cage $\text{Sn1}(\text{Sn2})_{12}$ between Sn1 and Sn2 atoms is for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ qualitatively similar to that found for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, but is quite different for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$.

B. Band-structure calculations under pressure

The calculated density of states were recently presented for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ [21], $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [22], and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ [23]. Here we are more concentrated on the effect of pressure on the band structure of these compounds. To obtain the pressure dependencies of the bands, the respective DOSs were calculated for the hypothetical lattice parameters of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ smaller with respect to that measured at room temperature (unit-cell volume decreases with pressure). We used the Birch-Murnaghan isothermal equation of state [24] to estimate hypothetical applied pressure corresponding to systematic decreasing of the unit-cell volume: $V(P) = V(0)[1 + \frac{B'}{B}P]^{-1/B'}$, where $V(0)$ is the unit-cell volume experimentally obtained at room temperature and ambient pressure, while the bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' were calculated for the respective compounds (for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ we calculated $B = 100.93$ GPa and $B' = 4.82$; for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, $B = 100.65$ GPa and $B' =$

4.38). Figures 5–7 show the pressure dependent DOSs for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, respectively. In both cases the metal M d bands mainly contribute in the energy range -0.5 to -3 eV, while the $4f$ states form a sharp DOS peak located above the Fermi level in the electronic bands. The small occupation of Ce $4f$ states forms a small peak located at about 0.1 eV below ϵ_F . The electronic structures of the $\text{Ce}_3M_4\text{Sn}_{13}$ compounds were recently discussed in detail [15,21,22]; here we investigate the change in density of states at high pressure in order to explain opposite trends experimentally observed in the response of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ to the applied pressure.

The calculations show the following consequences.

(i) Although the pressure effect on the shape of DOSs either in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ or $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ is rather small, the density of the electronic states located near the Fermi level with binding energies $|\epsilon - \epsilon_F| \approx k_B T_D$ is evidently pressure dependent. Moreover, the energy shift near ϵ_F for the bands in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ is found to be different than that calculated for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. In $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ [see Fig. 5(b)] the maximum in total density of states does not show any significant pressure effect (shift) at $\epsilon = \epsilon_F$, while for the energies $|\epsilon - \epsilon_F| \gtrsim 0.1$ eV the DOS simultaneously shifts with increasing pressure towards higher energies $|\epsilon|$ either in the occupied or empty side. In this case

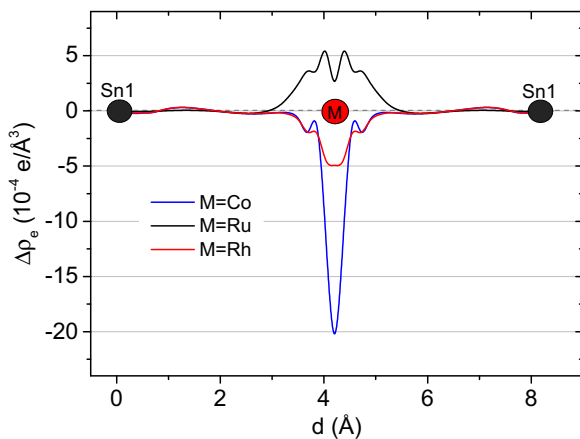


FIG. 3. (Color online) A comparison of the calculated charge density $\Delta\rho_e$ plotted along line representing the nearest-neighbor Sn1– M –Sn1 bonding in the series $\text{Ce}_3M_4\text{Sn}_{13}$, where $M = \text{Co}, \text{Rh}$ (the $\Delta\rho_e$ data from Ref. [16]), Ru (cf. Ref. [17]).

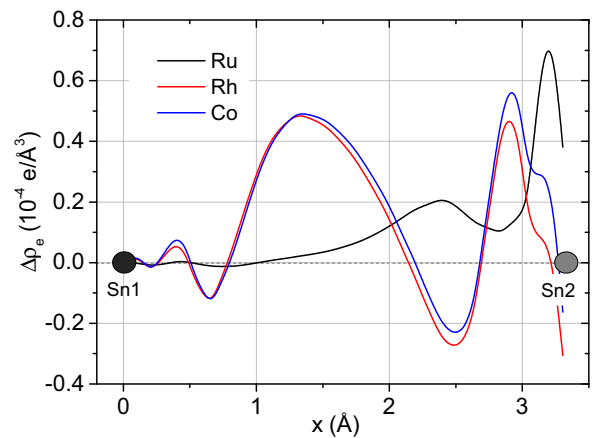


FIG. 4. (Color online) Calculated charge density $\Delta\rho_e$ plotted on the line between Sn1 and Sn2 atoms (cf. Fig. 1) for different $\text{Ce}_3M_4\text{Sn}_{13}$ compounds, where $M = \text{Co}, \text{Rh}$ [16], Ru [17].

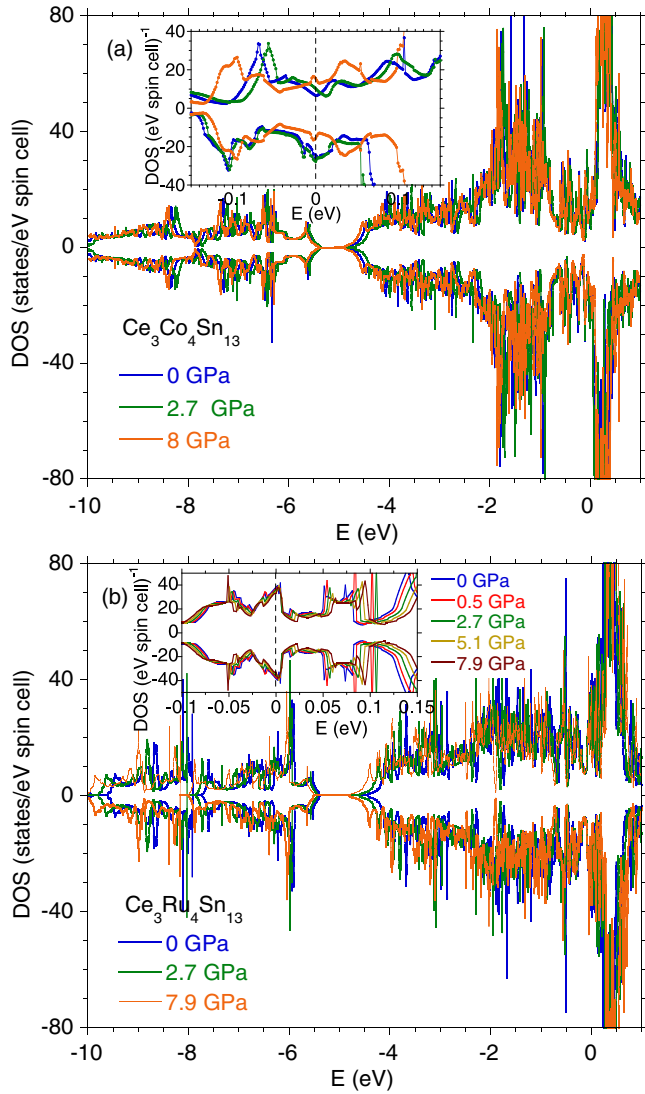


FIG. 5. (Color online) The total and spin-resolved density of states within LSDA approximation at different pressure calculated for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ (a) and for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ (b). The inset to panel (a) and (b) displays the details in pressure dependent total DOS near the Fermi energy for the respective compounds. The total DOSs show different energy shifts near ϵ_F for the bands calculated for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ (a) and for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ (b); the effect is discussed in Sec. III B.

the total DOS at ϵ_F slightly decreases with increasing pressure as shown in the inset to Fig. 5(b). Such variation in DOS with pressure is theoretically predicted for electron-type HF metals [25]. Figure 6 shows a similar sharp peak in the d bands of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, however the density of states in the vicinity of the Fermi level does not exhibit any pressure dependence, characteristic of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. For $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ the pressure effect on the bands near the Fermi energy is, however, different [see the inset to Fig. 5(a)]. Here, the total DOS exhibits for $P = 0$ the pseudo-gap-like interband distance, which separates two pronounced maxima of the f electron states hybridized with the conduction electron states, located symmetrically at about 0.07–0.09 eV below and above ϵ_F . Both maxima first move towards ϵ_F with P in the range of $P < 2.7$ GPa (this means that the f DOSs are located at lower energy $|\epsilon|$ in

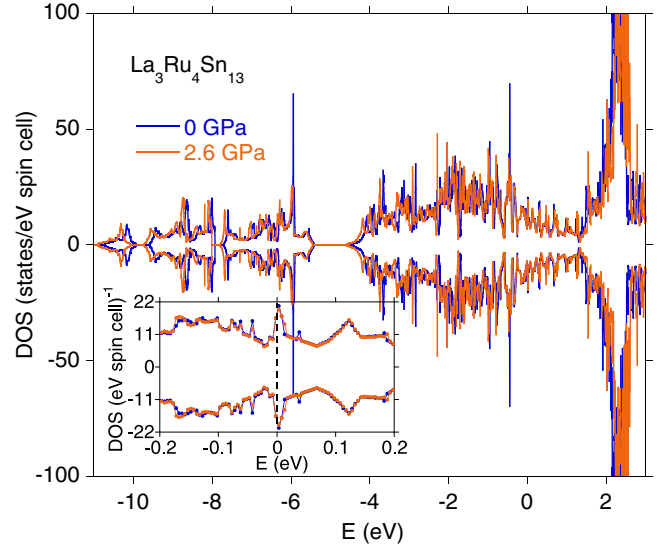


FIG. 6. (Color online) The total and spin-resolved density of states within LSDA approximation under the pressure 0 and 2.6 GPa, calculated for $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. The inset displays the details in pressure dependent total DOS near the Fermi energy. The sharp maximum in DOS at ϵ_F can cause spin waves experimentally observed in $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ (discussion in Sec. III B).

the occupied and empty bands for $P < 2.7$). This pressure behavior is characteristic of hole-type HF metals [25], while the opposite trend is observed for $P > 2.7$ GPa, suggesting the electron-type conductivity at higher pressure.

(ii) Both $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ compounds exhibit a sharp peak in the total DOS located exactly at the Fermi energy [see Figs. 5(b) and 6], which mainly represents the Ru 4d electron states and also the amount of Ce 4f and 5d electron states in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ or Ru 4d electron states in $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, which are strongly hybridized with the band states, respectively. There is probably the same origin of negative $d\rho/dP$ pressure effect in these two compounds, regardless of whether magnetic Ce or nonmagnetic La is involved. The high DOS at ϵ_F increases the electron-phonon interaction, therefore one possible explanation is that electron-phonon coupling drives the observed negative pressure dependencies in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. This scenario, however, is questionable taking into account a whole series of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ isostructural compounds with very similar phonon spectra and enhanced value of DOS at ϵ_F , which is for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ about 1/2 of $N(\epsilon_F)$ obtained for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Another scenario assumes that high $N(\epsilon_F)$ not only increases the electron-phonon interaction but also strengthens the spin fluctuations. For $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ a sharp peak of 4d electron states at ϵ_F indeed could lead to d electron spin fluctuations (e.g., in similar cage CeRhSn_2 and LaRhSn_2 [26] or CeRh_2Sn_4 and LaRh_2Sn_4 [27] a Fermi-surface analysis shows that there are some parallel sections of the d electron sheets which could generate nesting instabilities and be responsible for the spin fluctuation effects), which seem to be important to explain experimentally observed P dependence in resistivity for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Moreover, the resistivity of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ is well approximated by the $T^{5/3}$ law from 8 K ($\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ shows

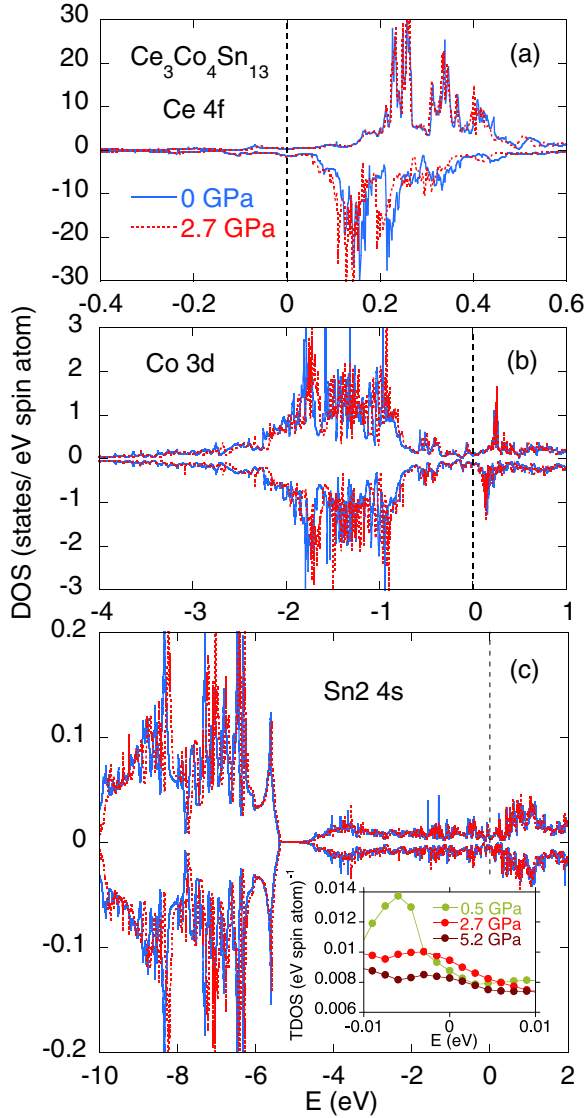


FIG. 7. (Color online) Atomic partial 4*f* density of states for Ce (a), 3*d* states for Co (b), and Sn2 4*s* states (c) obtained for Ce₃Co₄Sn₁₃ at different pressure; the figure compares the data obtained for $P = 0$ and 2.7 GPa. The inset displays Sn2 4*s* conduction states for energies $|\epsilon - \epsilon_F| \approx k_B T_D$.

a superconducting state below ~ 4 K [38]) up to ~ 40 K at the applied hydrostatic pressures, demonstrating the persistence of the contribution of spin fluctuations to the resistivity.

(iii) In Table I we summarize the density of states at the Fermi energy for both compounds. The $N(\epsilon_F)$ explicitly decreases with increasing P . In the table also are listed the energies ϵ_f of the maxima in Ce 4*f* states with respect to the Fermi level [28]. In effect, the high-temperature logarithmic slope in resistivity above the Kondo temperature and the high-temperature ρ value vary with P , which may indicate that $|J_{fs}^3 N(\epsilon_F)|$ in the Kondo lattice system [29] varies with P too. Regarding the coupling constant J_{fs} , we consider the Schrieffer-Wolf expression $J_{fs} = \frac{2V_{fs}^2}{|\epsilon_f - \epsilon_F|}$ [30], where $V_{fs} = [\Delta/\pi N(\epsilon_F)]^{1/2}$ is the *f* conduction-band hybridization matrix element. The hybridization parameter

TABLE I. The pressure dependencies of total density of states $N(\epsilon_F)$, hybridization matrix element V_{fs} , energy of the maxima of *f* electron states in relation to the Fermi level, and J_{fs} interaction between the *f* electron states and the conduction-band states for Ce₃Co₄Sn₁₃ and Ce₃Ru₄Sn₁₃.

| Compound | P (GPa) | $N(\epsilon_F)$ (eV ⁻¹ f.u. ⁻¹) | V_{fs} (meV) | $ \epsilon_f - \epsilon_F $ (eV) | J_{fs} (meV) |
|--|--------------|---|-------------------|-------------------------------------|-------------------|
| Ce ₃ Co ₄ Sn ₁₃ | 0 | 15.7 | 53.4 | 0.09 | 65.7 |
| | 0.5 | 14.9 | 54.7 | 0.09 | 65.6 |
| | 2.7 | 18.8 | 49.2 | 0.08 | 60.4 |
| | 5.2 | 16.7 | 51.7 | 0.085 | 59.4 |
| | 8.0 | 15.5 | 53.6 | 0.09 | 60.5 |
| | 11.2 | 15.4 | 53.8 | 0.09 | 64.3 |
| | 14.8 | 14.0 | 56.3 | 0.095 | 66.1 |
| | 18.9 | 11.5 | 62.2 | 0.11 | 70.4 |
| Ce ₃ Ru ₄ Sn ₁₃ | 23.6 | 10.4 | 65.5 | 0.11 | 77.9 |
| | 0 | 38.3 | 24.1 | 0.043 | 26.9 |
| | 0.5 | 37.5 | 24.7 | 0.045 | 27.0 |
| | 2.7 | 35.8 | 24.9 | 0.046 | 27.0 |
| | 5.1 | 35.0 | 25.2 | 0.047 | 27.1 |
| | 7.9 | 33.2 | 25.9 | 0.05 | 27.0 |
| | 10.9 | 34.4 | 25.5 | 0.053 | 24.9 |
| | 14.4 | 32.2 | 26.3 | 0.055 | 25.2 |
| | 18.3 | 30.0 | 27.3 | 0.058 | 25.6 |
| | 22.7 | 27.8 | 28.3 | 0.063 | 25.4 |

Δ which describes the hybridization part of the Anderson impurity Hamiltonian [31] was recently obtained from the core level Ce 3*d* x-ray photoemission spectroscopy (XPS) spectra [15] using the Gunnarsson and Schönhammer method; for details see Refs. [32–34]. The applied pressure increases hybridization V_{fs} and in consequence increases J_{fs} ; see Fig. 8.

As shown in Table I pressure explicitly changes the hybridization matrix element V_{fs} . Previous experiments [35] confirmed that the pressure tends to promote an increase in hybridization for the electron-type heavy-fermion metals, while the pressure leads to the opposite effect for the hole-type

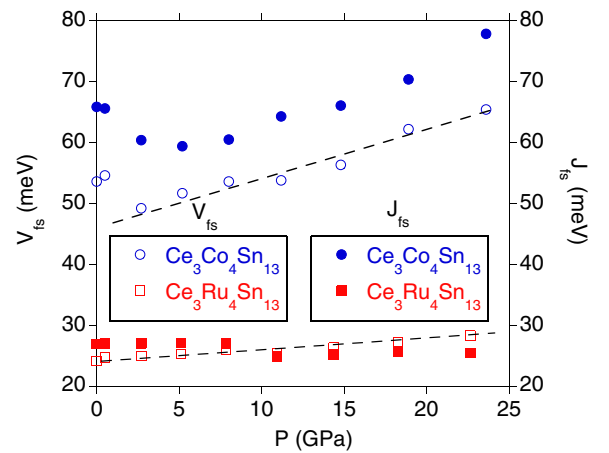


FIG. 8. (Color online) The pressure dependence of the hybridization matrix element $V_{fs} = [\Delta/\pi N(\epsilon_F)]^{1/2}$, where $\Delta \approx 140$ meV for Ce₃Co₄Sn₁₃ and ~ 70 meV for Ce₃Ru₄Sn₁₃ (cf. Ref. [15]), and J_{fs} coupling between *f* electron and conduction-band states vs P .

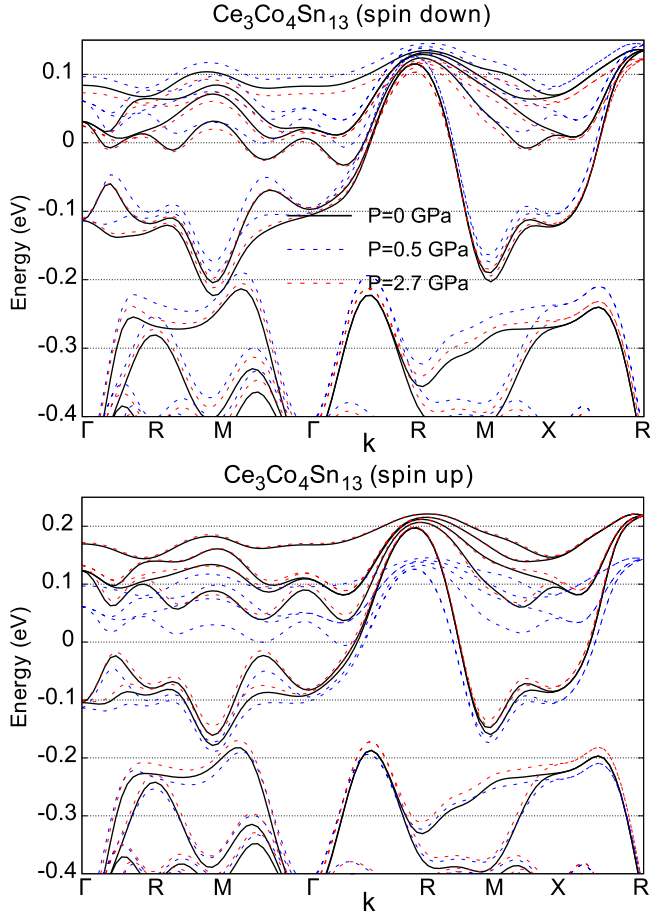


FIG. 9. (Color online) The energy-band structure of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ for spin-up and spin-down channels along the high symmetry directions.

HF compounds. We therefore suggest that the decrease of V_{fs} and J_{fs} obtained with increasing P for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ within $P < \sim 3$ GPa can among other things correspond to a hole-type character of this compound.

(iv) The dispersion curves calculated for applied pressure along the Γ -R-M- Γ -R-M-X-M k path in the reciprocal primitive cell are shown in Figs. 9 and 10 for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, respectively. In the case of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, the character of the spin-up and spin-down states in the vicinity of ϵ_F remains the same, while the energy-band structure of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ for spin-up and spin-down channels is slightly different. Moreover, the spin polarized bands calculated for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ show an interband distance of majority-spin band structure at ϵ_F in Γ -R-M, Γ -M, and X-M k directions which is, however, not visible in the band structure of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. The similar interband distance of minority-spin band structure in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ is clearly observed in Fig. 9 (upper panel) for $P \neq 0$. This interband distance versus P change correlates with the electrical resistivity data under external pressure, as shown in Fig. 11(a), which means that the semimetallic character of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ is stabilized by pressure and explains the strong and positive $\frac{d\rho}{dP}$ effect in the temperature range $T < T_D$.

One can also assume a small concentration δ of vacancies in the $2a$ sites (see Ref. [22]) as another reason for semimetallic

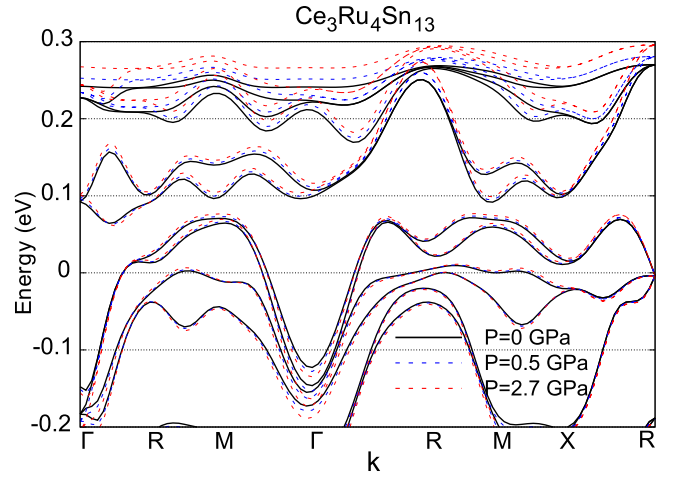


FIG. 10. (Color online) The energy-band structure of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ for the spin-up channel. The band structure for spin-up and spin-down channels is the same.

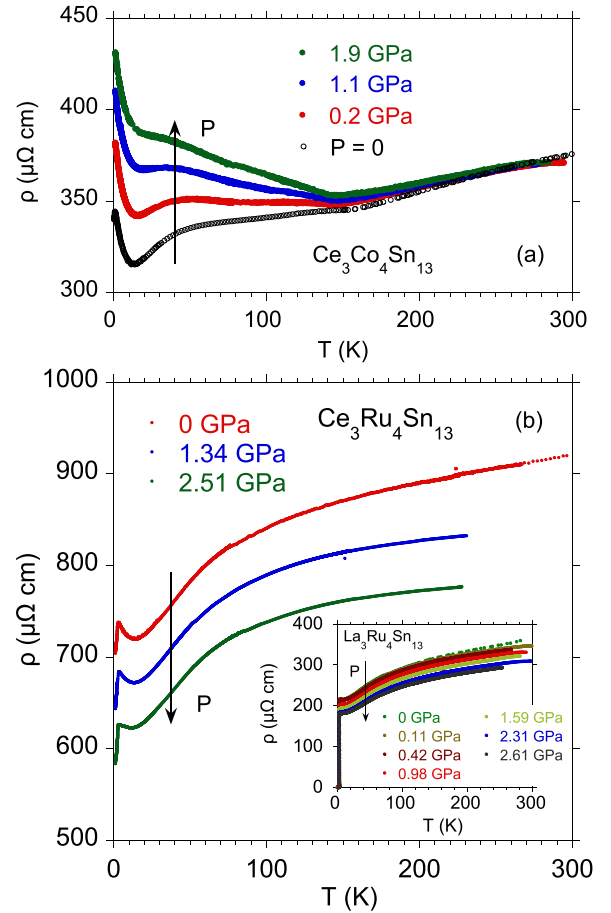


FIG. 11. (Color online) Electrical resistivity for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ (a) (these ρ vs P data were previously presented in Ref. [12]) and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ (b) under applied pressure. The inset to panel (b) displays the resistivity of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ vs pressure (cf. Ref. [38]). For $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ (cf. Ref. [12]) the effect is observed rather weakly above T_D (where T_D is the temperature of the crystallographic distortion), while at the low-temperature range the effect is significant.

character of the off-stoichiometric $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13-\delta}$. As a result of the inclusion of vacancies, another *pseudo-gap*-like interband distance shown in Fig. 9 at about -0.2 eV in the bands of the stoichiometric compound can move towards Fermi level, which in consequence could also give the pressure increase of ρ . The effect of subtle changes of the bands in the vicinity of the Fermi level is hypothetically possible. To prove it, we calculated the band structure for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13-\delta}$ simulating the vacancies in the $2a$ sites by considering a Sn number of electrons Z slightly lower than 50. This procedure indeed shifts the -0.2 eV pseudogap to the Fermi level for $Z = 49.9$, which is equivalent of $\delta = 0.65$ (the results are not shown here). Although such a large number of vacancies has not been demonstrated by microanalysis [11], the semimetallic character of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ resulting from Sn vacancies seems to be possible.

In the both Ce-based systems the bands form the holelike Fermi surface along Γ - R - M , Γ - M , and X - M directions, which can also contribute to pressure dependencies of the low-temperature resistivity in these heavy-fermion compounds.

Here, we have presented calculations for several compounds with $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ stoichiometry. In order to compare different compounds in a consistent way, we decided to carry out our calculations without additional $4f$ correlations, namely, for $U = 0$. There is no reason why in case of LSDA + U calculations the U parameter should be for all compounds the same. The usual way to determine U is to compare the experimental XPS spectra with calculations for different U values. However, in our case the $4f$ contribution to XPS measurement is masked by the d states of the transition elements. Moreover, the minimal spin polarization observed from magnetization data also suggests a very small value of U across the investigated compounds, as even moderate U usually gives substantial moments located on Ce atoms due to splitting of Ce $4f$ states [36]. It should be also noted that LSDA + U calculations can lead to various ground states depending on initial density matrix setup. The initial conditions can change the obtained ground state. Therefore, one should also choose the initial conditions in such a way that the obtained ground state will match the experimental data or at least be weakly dependent on initial conditions. Finally, U can be included in calculations in several ways [37]; in a real system the additional correlations should be some weighted average between the fully localized limit and around the mean field approach. Here, the weight would also have to be different for different M elements in $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, which would make comparison of subtle DOS features impossible. For several $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds there are just too many free parameters within LSDA + U to make reasonable and consistent predictions about the subtle shape of DOS near Fermi level.

IV. ELECTRICAL RESISTIVITY OF THE HEAVY-FERMION-FILLED CAGE COMPOUND $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ru}$) AT HIGH PRESSURE, CONCLUDING REMARKS

Figure 11 displays electrical resistivity for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ (a) and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ (b) under applied pressure. In panel (a) the pressure effect is strong and positive below the temperature

$T_D \approx 160$ K, where the subtle structural transition due to deformation of the $(\text{Sn}2)_{12}$ cages was reported [15]. Our band-structure calculations indicate for a ground state ($T = 0$) of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ a semimetallic character, which is enhanced in applied pressure; cf. Fig. 9(b). For simplicity in *ab initio* calculations we did not take into account the low-temperature superlattice variant of the cubic structure, however we have found strong charge accumulation between Co and Sn2 atoms, which can be a reason of strong covalent bonding and as a result of structural distortion below T_D . Due to the fact that the positive value of $\frac{d\rho}{dP}$ is clearly visible either for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ [cf. Fig. 11(a)] or $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [12] for $T < T_D$, we limit our discussion only to the low-temperature region (i.e., for $T < T_D$), although the pressure effect is pronounced over the range of T for Ru samples, and signals quite different nature. The interband distance at $\sim \epsilon_F$ is stable at high pressure, while the number of conduction $4s$ Sn2 electrons evidently decreases within energies $|\epsilon - \epsilon_F|/k_B < 160$ K; both effects explain the positive value of $\frac{d\rho}{dP} > 0$ below T_D . For $T > T_D$ the increase of ρ with pressure is observed to be much smaller and can be explained by a change of T_{coh} with P , characteristic of the heavy fermion. The holelike bands at the Fermi energy are in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ another reason for the increase of $\frac{d\rho}{dP}$ with pressure. It has been documented theoretically [25] for the hole-type HF metals that the electrical resistivity ρ increases with pressure below $T = T_{\text{max}}$, in case of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ $T_{\text{max}} \equiv T_{\text{coh}} \sim 60$ K [11], and the holelike pressure effect giving additional contribution to the resistivity is possible. Figure 12 exhibits $\frac{d\rho}{dP}$ for the series of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ and respective La counterparts [the P -dependent $\rho(T)$ data are presented in Ref. [38]]. The $\frac{d\rho}{dP} > 0$ behavior under pressure, experimentally documented for $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ [39], can be interpreted as a result of its band-structure properties

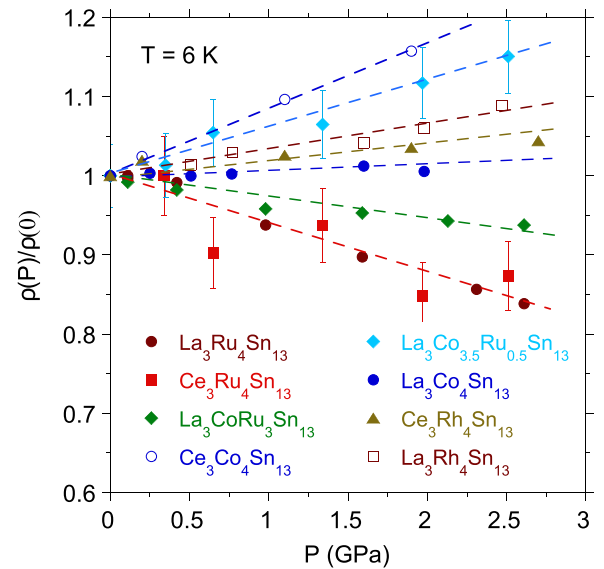


FIG. 12. (Color online) Electrical resistivity ρ at $T = 6$ K vs pressure, normalized to ρ at $T = 6$ K and $P = 0$ for the series of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ and the La counterparts. The $\rho(T)$ vs P data were taken for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ from Ref. [12], while for respective La-reference compounds from Refs. [38,39].

near the Fermi energy similar to that in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, and the holelike scattering process [21].

Within the series of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, a similar positive $\frac{d\rho}{dP}$ effect is explicitly shown for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ in the temperature region $T < T_D$ (cf. Fig. 12 and Ref. [12]), which suggests a similar complex mechanism for ρ versus P behavior in the $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. Indeed, the electrical resistivity of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ increases with pressure for $T < T_D$ [12] and the charge accumulation between Rh and Sn2 atoms shown in Fig. 2 is very similar to that calculated for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. If we assume that the local distortion of Sn cages can be a reason of changes in the energetic bands near the Fermi energy, and consequently affects the ρ versus P , then quite different charge distribution between Ru and Sn2 atoms shown in Figs. 2 and 4 explains the rather weak distortion effect observed in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, and its impact on $\frac{d\rho}{dP}$. Therefore, the negative electrical resistivity variation with pressure shown in Fig. 12 for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ can be discussed as a result of the pressure variation of DOS at ϵ_F . However, since the negative ρ versus P change for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ below the temperature $T_{\text{inf}} \sim 50$ K of the inflection in $\rho(T)$ can be explained theoretically for the electron-type HF Ce-based metal [25], the decrease in ρ with P for temperatures $T > T_{\text{inf}}$ is in contrast to theoretical predictions. Even more difficult to explain is the observed decrease of resistivity ρ with P in a wide temperature range for the $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ counterpart, as shown in the inset to Fig. 11. The *negative* effect of pressure is, however, expected for the spin fluctuated system as a result of the increased delocalization of f or d states due to hybridization with the conduction electron states. In fact, almost all the high-pressure studies on spin-fluctuation systems reported so far indicate suppression of spin fluctuation under pressure and in consequence the decrease of the resistivity with P [40–42]. This can be the case for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and its La counterpart. Very recently [23] we presented the total energy of the simulated $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ crystal versus fixed spin moment (FSM) derived from FSM calculations using the virtual crystal approximation. The calculations showed a broad minimum at about $4 \mu_B$ per unit cell which suggests that the compound becomes magnetically unstable. We also calculated total energy versus FSM for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, which did not exhibit any minimum and confirmed that the Co system forms a more stable nonmagnetic ground state. From

the above discussion it appears that the magnetic instability of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ can qualitatively explain the high-pressure ρ effect in any temperature range.

V. CONCLUDING REMARKS

The contrasting pressure dependent effects in resistivity of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ heavy-fermion compounds are discussed as revealing the different band-structure properties of these systems under pressure. In a heavy-fermion system the increase of the resistivity with pressure, reported above the characteristic temperature T_K or T_{max} , is ascribed to the increase of J_{fs} coupling between f electron and conduction electron states with pressure. This can be one of the possible reasons for the positive value of $\frac{d\rho}{dP}$ in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, however a similar positive $\frac{d\rho}{dP}$ behavior is also documented for respective La references. The effects of pressure on $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ are studied in the framework of FPLO band-structure calculations. We documented that the main cause of $\frac{d\rho}{dP} > 0$ behavior is the interband distance located at the Fermi level in the energy bands. This interband distance *increases* with pressure and leads to strong increase in ρ under pressure; the effect is especially strong for $T < T_D$. In case of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ the resistivity decreases with pressure; this opposite and unusual for HF materials pressure effect is attributed to the suppression of spin fluctuation under pressure. Finally, we noted that the charge density distribution between metal M and Sn2 atoms in the system of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds is very similar for $M = \text{Co}$ and Rh , while quite different for $M = \text{Ru}$. The different covalent bondings, resulting from the charge density distribution in the plane $(00\frac{1}{4})$, lead to local structural distortion of the cages in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, and in consequence to semimetallic properties below the temperature of structural distortion T_D .

ACKNOWLEDGMENTS

Research was supported by National Science Centre on the basis of Decision No. DEC-2012/07/B/ST3/03027. The authors would like to thank Prof. M. B. Maple from University of California at San Diego for scientific cooperation, especially for the opportunity to perform measurements at high pressure.

-
- [1] S. Doniach, *Physica B* **91**, 231 (1977).
 - [2] S. Yomo, L. Gao, R. L. Meng, P. H. Hor, C. W. Chu, and J. Susaki, *J. Magn. Magn. Mater.* **76–77**, 257 (1988).
 - [3] Y.-Y. Chen, J. M. Lawrence, J. D. Thompson, and J. O. Willis, *Phys. Rev. B* **40**, 10766 (1989).
 - [4] B. Bellarbi, A. Benoit, D. Jaccard, J. M. Mignot, and H. F. Braun, *Phys. Rev. B* **30**, 1182 (1984).
 - [5] M. C. Aronson, J. D. Thompson, J. L. Smith, Z. Fisk, and M. W. McElfresh, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2311 (1989).
 - [6] H. D. Yang and W. H. Lee, *Phys. Rev. B* **43**, 3664 (1991).
 - [7] Y. Itoch, H. Kadomatsu, M. Kurisu, and H. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1159 (1987).
 - [8] J. D. Thompson and J. M. Lawrence, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneider, Jr. and K. Eyring (North-Holland, 1994), Vol. 19, Chap. 133.
 - [9] For $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ the Kondo temperature $T_K \approx 1.5$ K, whereas the quantum coherence appointed by the maximum in $\rho(T)$ data is not clearly visible, therefore the increase of the electrical resistivity under pressure in respect to the $\rho(T)$ data at $P = 0$ could be observed in the wide temperature range for $T > T_K$.
 - [10] A. L. Cornelius, A. D. Christianson, J. L. Lawrence, V. Fritsch, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and P. G. Pagliuso, *Physica B* **378–380**, 113 (2006).

- [11] A. Ślebarski, M. Fijałkowski, and J. Goraus, *Intermetallics* **54**, 199 (2014).
- [12] A. Ślebarski, B. D. White, M. Fijałkowski, J. Goraus, J. J. Hamlin, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **86**, 205113 (2012).
- [13] E. L. Thomas, H.-O. Lee, A. N. Bonkston, S. MaQuilon, P. Klavins, M. Moldovan, D. P. Young, Z. Fisk, and J. Y. Chan, *J. Solid State Chem.* **179**, 1642 (2006).
- [14] C. S. Lue, H. F. Liu, S.-L. Hsu, M. W. Chu, H. Y. Liao, and Y. K. Kuo, *Phys. Rev. B* **85**, 205120 (2012).
- [15] A. Ślebarski and J. Goraus, *Phys. Rev. B* **88**, 155122 (2013).
- [16] A. Ślebarski, P. Witas, J. Goraus, L. Kalinowski, and M. Fijałkowski, *Phys. Rev. B* **90**, 075123 (2014).
- [17] A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, L. Kalinowski, and M. Fijałkowski, *Phys. Rev. B* **91**, 035101 (2015).
- [18] J. P. Remeika, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, H. Barz, J. M. Rowel, D. B. McWhan, J. M. Vandenberg, D. E. Moncton, Z. Fisk, L. D. Woolf, H. C. Hamaker, M. B. Maple, G. Shirane, and W. Thomlinson, *Sol. State Commun.* **34**, 923 (1980); J. L. Hodeau, M. Marezio, J. P. Remeika, and C. H. Chen, *ibid.* **42**, 97 (1982).
- [19] K. Koepnick and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999); I. Opahle, K. Koepnick, and H. Eschrig, *ibid.* **60**, 14035 (1999); K. Koepnick, B. Velicky, R. Hayn, and H. Eschrig, *ibid.* **55**, 5717 (1997); H. Eschrig, K. Koepnick, and I. Chaplygin, *J. Solid State Chem.* **176**, 482 (2003); www.fpl.de.
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [21] G. Zhong, X. Lei, and J. Mao, *Phys. Rev. B* **79**, 094424 (2009).
- [22] M. Gamża, W. Schnelle, A. Ślebarski, U. Burkhardt, R. Gumeniuk, and H. Rosner, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 395208 (2008).
- [23] A. Ślebarski, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, and P. Witas, *J. Alloys Compds.* **615**, 921 (2014).
- [24] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944); F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [25] L. Hai, L. Zhengzhong, X. Mingwen, and X. Xiaohua, *Commun. Theor. Phys. (Beijing, China)* **31**, 49 (1999); S. Shang, *Phys. Rev. B* **65**, 064407 (2002).
- [26] M. Gamża, A. Ślebarski, and H. Rosner, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 025201 (2008).
- [27] M. Gamża, W. Schnelle, R. Gumeniuk, Yu. Prots, A. Ślebarski, H. Rosner, and Yu. Grin, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 325601 (2009).
- [28] The 4*f* peak is located above the Fermi energy. The increase of the energy $|\epsilon_f - \epsilon_F|$ noted in Table I and accompanying decrease in density of Ce 4*f* correlated states suggest that only the Fermi energy shifts towards lower binding energy. However, within the DFT calculations the Fermi energy is determined by the band structure, as it is calculated by integration of the DOSs up to total number of the valence electrons in the system. Hence, these two quantities: DOS and ϵ_F are related to each other.
- [29] B. Cornut and B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **5**, 4541 (1972).
- [30] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
- [31] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [32] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1983).
- [33] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierrek, R. Lässer, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **27**, 7330 (1983).
- [34] A. Ślebarski, T. Zawada, J. Spałek, and A. Jezierski, *Phys. Rev. B* **70**, 235112 (2004).
- [35] J. D. Thompson, H. A. Borges, Z. Fisk, S. Horn, R. D. Parks, and G. L. Wells, in *Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions*, edited by L. C. Gupta and K. Malik (Plenum, New York, 1987), p. 151.
- [36] J. Goraus, A. Ślebarski, and M. Fijałkowski, *Intermetallics* **32**, 219 (2013).
- [37] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **67**, 153106 (2003); M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky, *ibid.* **49**, 14211 (1994); V. I. Anisimov, I. V. Solov'yev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, *ibid.* **48**, 16929 (1993); V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *ibid.* **44**, 943 (1991).
- [38] A. Ślebarski, M. M. Maška, M. Fijałkowski, C. A. McElroy, and M. B. Maple, *J. Alloys Compds.* **646**, 866 (2015).
- [39] A. Ślebarski, M. Fijałkowski, M. M. Maška, M. Mierzejewski, B. D. White, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **89**, 125111 (2014).
- [40] R. Jullien, M. T. Béal-Monod, and B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **9**, 1441 (1974).
- [41] E. Louis, A. De Visser, A. Menovsky, and J. J. M. Franse, *Physica B* **144**, 48 (1986), and references therein.
- [42] Y. Shimizu, D. Braithwaite, B. Salce, T. Combier, D. Aoki, E. N. Hering, S. M. Ramos, and J. Flouquet, *Phys. Rev. B* **91**, 125115 (2015).

dr hab. Jerzy Goraus

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

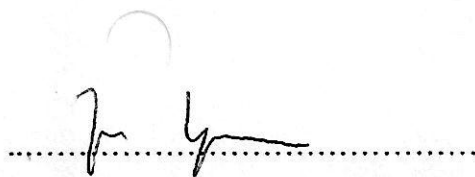
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, *Electrical resistivity of the heavy-fermion-filled cage compound $Ce_3M_4Sn_{13}$ ($M = Co, Rh, Ru$) under high pressure*, Physical Review B 92, 155136 (2015)

mój udział polegał na wykonaniu symulacji komputerowych DFT oraz dyskusji wyników.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized letters, is written over a horizontal dotted line.

Podpis

6. A3: Własności termoelektryczne ciężkofermionowego związku $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

6.1. Cel badawczy

Materiały $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, w związku z ich specyficzną strukturą klatkową, powinny wykazywać efekt „rattlingu” prowadzący do obniżonej wartości przewodnictwa cieplnego. Jest to efekt pożądaný w kontekście własności termoelektrycznych. Przewodnictwo cieplne powinno zostać zaburzone również w przypadku granulacji materiału (np. poprzez mielenie i prasowanie). W wysoko rozdrobnionym materiale, granice pomiędzy ziarnami powodują dodatkowe rozpraszanie fononów i spadek przewodnictwa cieplnego. W literaturze są również doniesienia, że w układach Kondo, po znacznym rozdrobnieniu materiału, kiedy średnia droga swobodna elektronów jest porównywalna ze średnią odległością pomiędzy granicami ziaren, może dojść do znacznego wzrostu dobroci termoelektrycznej ZT [98].

$\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ wykazuje znikomy efekt termoelektryczny. Z kolei $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ nie był jak dotąd badany pod tym kątem, co stanowiło motywację do przeprowadzenia pomiarów jego parametrów termoelektrycznych. Dodatkowym celem było również sprawdzenie wpływu ziarnistości materiału na wartość współczynnika ZT , dlatego oprócz litego stopu przygotowano też próbkę w postaci granulatu. Próbkę uzyskano poprzez sprasowanie w prasie hydraulicznej zmielonego wcześniej proszku $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

6.2. Opis rezultatów

Przeprowadzone badania wykazały bardzo słaby efekt termoelektryczny w związku $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. Maksymalna zmierzona termosila w temperaturze pokojowej nie przekroczyła wartości $10 \mu\text{V}/\text{K}$. Jednocześnie przewodnictwo cieplne jest dość duże i jego wartość wynosi $\sim 15 \text{ W}/\text{m K}$ (dobre materiały termoelektryczne cechują się przewodnictwem rzędu $0.1 - 1 \text{ W}/\text{m K}$ – patrz Rys. 14).

Tak jak zakładano, pomiary przewodnictwa cieplnego wykazały, że jego wartość jest mniejsza w przypadku próbki rozdrabnianej. Największy spadek zaobserwowano w niskich temperaturach (w temperaturze pokojowej efekt zaczyna zanikać). Z kolei opór elektryczny ziarnistej próbki został zwiększony w całym zakresie mierzonych temperatur. Efekt jest szczególnie widoczny w niskich temperaturach (ok. 6-krotny wzrost oporu), co świadczy o rosnącym wpływie rozpraszania nośników na granicach ziaren. Zaobserwowano też

wzrost wartości termosiły materiału rozdrobnionego w odniesieniu do litej próbki. Sugeruje to pewne zmiany w strukturze elektronowej wynikające ze zmniejszenia rozmiaru krystalitów. Dodatnia wartość S sugeruje dominujący udział elektronów w przewodnictwie. Obliczony współczynnik ZT uległ znacznemu podwyższeniu w wysokich temperaturach, jednak wciąż jego wartość $\approx 10^{-3}$ jest mała.

6.3. Prezentacja artykułu wraz z oświadczeniami współautorów

A3 – P. Witas, L. Kalinowski, J. Goraus, M. Fijałkowski, A. Ślebarski, *Thermoelectric properties of heavy fermion compound $Ce_3Co_4Sn_{13}$* , ACTA PHYSICA POLONICA A 127, 309-311 (2015)

Impact Factor czasopisma: **0.525**

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma: **15 pkt**

DOI: **10.12693/APhysPolA.127.309**

Mój udział w poniżej załączonym artykule polegał na przygotowaniu próbek, wykonaniu pomiarów, analizie danych XRD, opracowaniu i interpretacji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu. Wkład pozostałych współautorów, w formie oświadczeń, zamieszczono na końcu artykułu.

Thermoelectric Properties of Heavy Fermion Compound $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

P. WITAS, L. KALINOWSKI, J. GORAUS, M. FIJAŁKOWSKI AND A. ŚLEBARSKI*

Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

The heavy fermion compound $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ was studied in terms of its thermoelectric properties. To enhance its figure of merit we milled the solid sample and then pressed to obtain a consistent granulated material. The main properties, such as the Seebeck coefficient, thermal conductivity and electronic resistivity were measured at low (< 300 K) temperatures for both, the solid and the granulated sample. Thermal conductivity was diminished and the Seebeck coefficient was slightly enhanced, while the resistivity of produced material was increased. We explain it by strong electron scattering on defects and grain boundaries present in the sample. The resulting figure of merit ZT was found to be enhanced almost across the whole measured T region.

DOI: [10.12693/APhysPolA.127.309](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.309)

PACS: 71.27.+a, 72.15.Eb, 72.15.Jf

1. Introduction

In recent years, there has been a significant interest in the research of rare-earth based intermetallic compounds since they are potentially good thermoelectric materials. This type of compounds is often called heavy fermion systems due to exhibition of strong electronic correlations. The efficiency of a thermoelectric material is usually characterized by dimensionless figure of merit $ZT = S^2T/(\kappa\rho)$, where S , κ and ρ are the Seebeck coefficient (also referred to as thermopower), thermal conductivity and electrical resistivity, respectively. There are several main features of heavy fermions that considerably enhance their transport properties. Strong electronic correlation leads to the formation of narrow band near the Fermi level E_F with very high density of states $N(E)$ [1]. Since the Seebeck coefficient is proportional to the derivative $dN(E)/dE$ at E_F , in heavy fermions it often reaches values of 10–100 times greater than those in ordinary metals [2]. While optimizing the ZT , it is desired to reduce the lattice thermal conductivity of a material. This involves boosting the phonon scattering. In this matter, especially promising are cage compounds, mainly clathrates and skutterudites. Filling these compounds with foreign atoms (rare earths) can significantly depress thermal conductivity due to “rattling” of host atoms inside the crystal lattice cages [3]. On the other hand, there is a different approach aimed at lowering the thermal conductivity. It involves preparation of material with fine-grained structure by milling to a powder and then hot pressing. Dense distributed grain boundaries provides low phonon thermal conductivity. We report the S , ρ , κ measurements and resulting ZT of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ compound which crystallizes in a skutterudite-like structure and is reported to be a Kondo system [4]. Our aim is to compare the thermal and electronic transport of solid sample and its grained counterpart.

2. Experimental

Polycrystalline $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ sample has been prepared by arc melting the constituent elements on a water cooled copper hearth in a high-purity argon atmosphere with an Al getter. The sample was remelted several times to promote homogeneity and annealed at 870°C for 12 days. Almost no mass loss ($< 0.2\%$) occurred during the melting and annealing process. Sample was carefully examined by X-ray diffraction analysis and found to be a single phase with cubic structure (space group $Pm\bar{3}n$). Part of the sample has been milled mechanically with agate mortar and pestle. Obtained powder has been characterized by taking an image with Zeiss optical microscope and grain size analysis using ImageJ software. Then, the powdered sample has been pressed under the pressure of 17 kbar. The almost identical stoichiometry of the solid and granulated samples was confirmed by the microprobe technique. In both samples the deviations from the nominal composition was less than 0.5%.

All of the following thermoelectric measurements have been accomplished by a temperature gradient method (S) and a four-contact method (κ , ρ). The Physical Property Measurement System (PPMS) platform was used with Thermal Transport System (TTO) option. The measurement was carried out in the temperature range 5–300 K.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the microscopic image of milled $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ powder. Black areas present the grains. From image analysis the granules were found to be in the range of $\approx 0.1\text{--}20\ \mu\text{m}^2$. Theoretical studies [5] suggest that thermoelectric properties of the Kondo systems should be highly sensitive to size of grains in the nanostructured material.

Our result of thermal conductivity measurement for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ solid sample presented in Fig. 2 is consistent with reported earlier data in [6]. As expected, the measured values κ_{exp} are lower for pressed sample. The difference between κ_{exp} of solid and granulated sample is

*corresponding author; e-mail: andrzej.slebarski@us.edu.pl

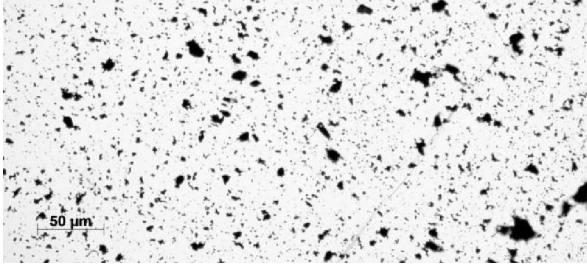


Fig. 1. Microscope image of milled $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ powder dispersed in silicon oil.

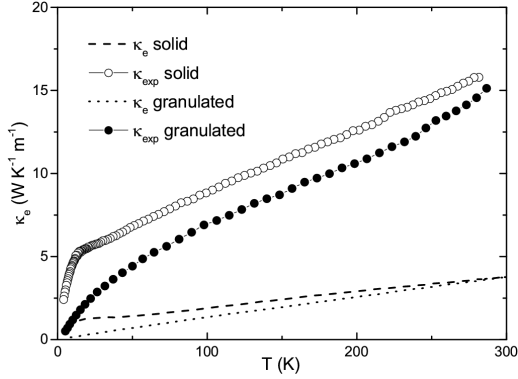


Fig. 2. Thermal conductivity of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. Comparison of pressed and solid sample. Dashed and dotted lines show estimated electronic contribution κ_e .

nearly constant ($\approx 2 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$) over the range 100–240 K. Near room temperature it begins to diminish and in low temperatures it grows up and has a maximum $\approx 3.5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ at $T = 15 \text{ K}$. In solid sample, the $\kappa(T)$ curve has a sharp hump at 13 K, while in grained counterpart this hump is highly flattened.

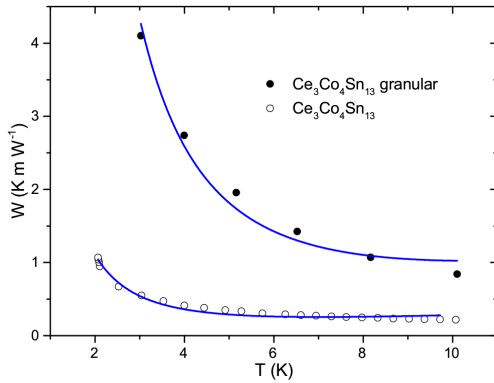


Fig. 3. Low temperature thermal resistivity of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ for granular and solid sample. Solid line represents theoretical fit with expression $W_e = AT + \frac{B}{T^2}$, where $A = 0.02 \text{ mW}^{-1}$, $B = 4.2 \text{ K}^3 \text{ mW}^{-1}$ for solid and $A = 0.06 \text{ mW}^{-1}$, $B = 37.2 \text{ K}^3 \text{ mW}^{-1}$ for granulated sample.

The thermal conductivity κ of a metal consists of two components: an electronic κ_e and lattice κ_l . The electronic contribution κ_e is directly related to the electronic conductivity of a material and it is described by the Wiedemann–Franz law $\kappa_e = L_0 T / \rho$, where L_0 is called the Sommerfeld value of the Lorenz number and its empirical value is $\pi^2/3(k_B/e)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ [7]. The κ_e contribution vs. T obtained for the both samples from the $\rho(T)$ data is shown in Fig. 2.

The comparison of estimated κ_e and κ_{exp} , indicates a small contribution of electronic thermal conductivity in the wide T -range. This conclusion is not valid at low temperatures, since the Wiedemann–Franz law is then not fulfilled [6].

Low temperature electronic thermal resistivity W_e is described by equation $W_e = AT + \frac{B}{T^2}$ [7], where A and B are constants. The measured thermal resistivity $W = 1/\kappa_{\text{exp}}$ fitted to the data and plotted for $T < 10 \text{ K}$ in Fig. 3 is well fitted with W_e (solid lines). The good fits suggest that the electronic thermal conductivity dominates within this temperature region.

In the paramagnetic region the resistivity $\rho(T)$ exhibits metallic conductivity $\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{ph}} + \rho_i$ (Matthiessen’s rule), where ρ_0 is residual resistivity and ρ_i is an additional contribution to ρ_{ph} which represents electron–phonon scattering. In Fig. 4 the electrical

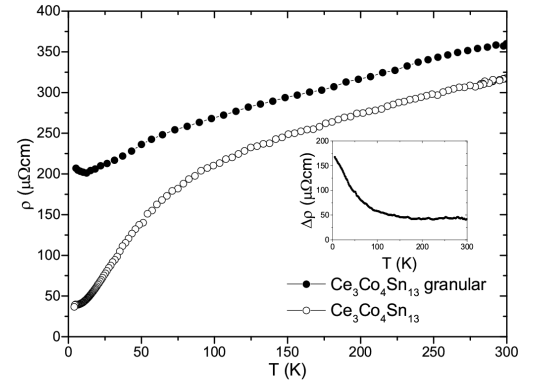


Fig. 4. Resistivity data for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ granular and solid sample. Inset shows resistivity difference $\Delta\rho$ of the respective samples.

resistivity $\rho(T)$ exhibits metallic conductivity, well approximated by the Bloch–Grüneisen–Mott formula

$$\rho(T) = \rho_0 + 4RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} - KT^3$$

(Θ_D stands for the Debye temperature, R and K are constants, and KT^3 describes interband scattering process) [8] either for the solid or granular sample. Neglecting the crystal field effect and the possible spin fluctuations [4], the fits are good and give Θ_D about 7 K larger for the granulated sample than Θ_D of the solid one, which signals significant contribution of defects in the granulated sample. Assuming that ρ_0 is temperature independent, the different $\rho(T)$ behaviour for the granular $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ can be related to the scattering

of conduction electrons on grain boundaries and other structural defects. The linear $\Delta\rho$ vs. T dependence displayed in the inset to Fig. 4 is characteristic of the strongly disordered alloys [9].

In Fig. 5 thermoelectric power $S(T)$ of the granular sample is $\approx 40\%$ higher in relation to the solid one in the temperature region 150–200 K. Moreover, the positive values of $S(T)$ suggest that the dominant charge carriers are holes, as has been reported in [6].

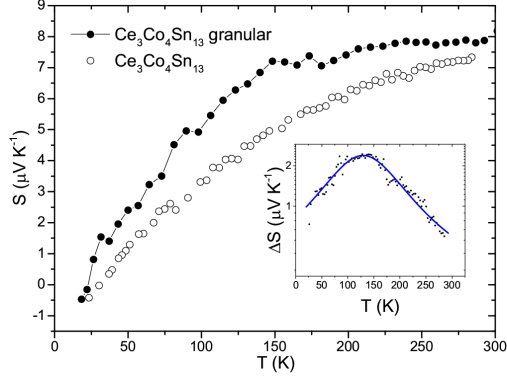


Fig. 5. Thermopower for $Ce_3Co_4Sn_{13}$ granular and solid sample. Inset show difference $\Delta S = S_G - S$ where S_G is granular sample thermopower.

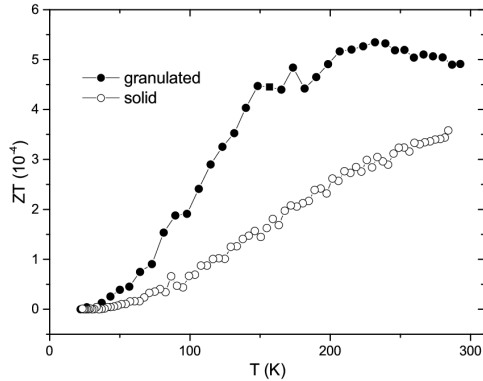


Fig. 6. Thermoelectric figure of merit for both $Ce_3Co_4Sn_{13}$ samples.

Figure 6 shows temperature dependence of ZT . The aim of milling and pressing the sample was to enhance figure of merit and it was accomplished except the small low- T region.

4. Conclusion

The granulation of heavy fermion cage type $Ce_3Co_4Sn_{13}$ has positively changed the ZT . The enhancement of resistivity is compensated by increase of thermopower and reduction of thermal conductivity. Improvement of thermoelectric properties was accomplished by impact of scattering processes on grain boundaries and structural defects produced by milling and pressing. We have also shown that the leading contributions to the thermal conductivity have electrons at low temperatures and phonons at high temperatures.

Acknowledgments

We thank National Science Centre (NCN) for financial support, on the basis of decision No. DEC-2012/07/B/ST3/03027. The research is also supported by the Forszt project co-financed by EU from the European Social Fund.

References

- [1] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.* **276**, 238 (1963).
- [2] R.J. Gambino, W.D. Grobman, A.M. Toxen, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 506 (1973).
- [3] G.S. Nolas, J. Yang, H.J. Goldsmid, in: *Thermal Conductivity Theory, Properties and Applications*, Ed. T.M. Tritt, Kluwer-Academic, 2004.
- [4] A. Ślebarski, B.D. White, M. Fijałkowski, J. Goraus, J.J. Hamlin, M.B. Maple, *Phys. Rev. B* **86**, 205113 (2012).
- [5] Y. Zhang, M.S. Dresselhaus, Y. Shi, Z. Ren, G. Chen, *Nano Lett.* **11**, 1166 (2011).
- [6] C.S. Lue, H.F. Liu, S.-L. Hsu, M.W. Chu, H.Y. Liao, Y.K. Kuo, *Phys. Rev. B* **85**, 205120 (2012).
- [7] J. Yang, in: *Thermal Conductivity Theory, Properties and Applications*, Ed. T.M. Tritt, Kluwer-Academic, 2004.
- [8] N.F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford University Press, Oxford 1958.
- [9] J.H. Mooij, *Phys. Status Solidi A* **17**, 521 (1973).

mgr Lech Kalinowski

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

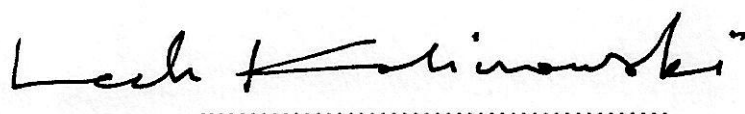
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

P. Witas, L. Kalinowski, J. Goraus, M. Fijałkowski, A. Ślebarski, *Thermoelectric Properties of Heavy Fermion Compound $Ce_3Co_4Sn_{13}$* , Acta Physica Polonica A 127, 309 (2015)

mój udział polegał na dyskusji otrzymanych wyników.

Handwritten signature of Lech Kalinowski in black ink, written over a dotted line.

Podpis

dr hab. Jerzy Goraus

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

P. Witas, L. Kalinowski, J. Goraus, M. Fijałkowski, A. Ślebarski, *Thermoelectric Properties of Heavy Fermion Compound $Ce_3Co_4Sn_{13}$* , Acta Physica Polonica A 127, 309 (2015)

mój udział polegał na dyskusji otrzymanych wyników oraz korekcie manuskryptu.



Podpis

dr Marcin Fijałkowski

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

P. Witas, L. Kalinowski, J. Goraus, M. Fijałkowski, A. Ślebarski, *Thermoelectric Properties of Heavy Fermion Compound $Ce_3Co_4Sn_{13}$* , Acta Physica Polonica A 127, 309 (2015)

mój udział polegał na pomocy w przygotowaniu próbek oraz dyskusji otrzymanych wyników.



Podpis

7. A4: Weryfikacja półprzewodnikowego zachowania $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$

7.1. Cel badawczy

Materiał $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ został opisany w 1996 roku jako pierwszy ferromagnetyczny półprzewodnik na bazie ceru, z temperaturą przejścia ferromagnetycznego $T_C \sim 10 \text{ K}$ [91]. Badania grupy Wachtera wykazały jednak, że za aktywacyjny charakter oporu elektrycznego odpowiada temperaturowa zmiana mobilności nośników (w przypadku półprzewodnika to zmiana koncentracji nośników jest kluczowa) i efekt polaronowy [92]. Jednocześnie odrzucono możliwość istnienia wąskiej przerwy energetycznej, typowej dla sieci Kondo, i zasugerowano półmetaliczny charakter $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. Stwierdzono również, że pojawiające się uporządkowanie magnetyczne w zakresie niskich temperatur ma charakter niekolinearny (ang. *non-collinear/canted ferromagnetism*). Późniejsze badania neutronowe potwierdziły takie niekolinearne uporządkowanie momentów magnetycznych [99], a pomiary termoelektryczne [100–102] wykazały, że współczynnik Seebecka osiąga wartość około $75 \mu\text{V}/\text{K}$, przewodnictwo cieplne jest rzędu $2 \text{ W}/\text{m K}$, a współczynnik $ZT \approx 0.1$ dla $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$.

Nasze komplementarne badania własności magnetycznych, ciepła właściwego i parametrów termoelektrycznych oraz struktury elektronowej $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ pozwoliły na polemikę z opublikowanymi wcześniej wnioskami. Ponadto, zbadano wpływ domieszkowania związku $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ niklem (domieszkowanie typu p) zarówno na uporządkowanie magnetyczne, zachowanie oporu elektrycznego oraz własności termoelektryczne. Badania szeregu $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ zostały ograniczone tylko do związków o zawartości Ni $x \leq 0.75$, ponieważ próbki o większym domieszkowaniu były silnie niejednorodne strukturalnie.

7.2. Opis rezultatów

Nasze pomiary (magnetyczne i transportowe) wraz z numerycznymi obliczeniami struktury elektronowej pokazały, że materiał $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ najprawdopodobniej znajduje się na granicy półmetaliczności. Obliczenia sugerują też obecność stanu tzw. *half-metal* – materiał jest izolatorem dla jednego, a przewodnikiem dla drugiego kanału spinowego. W związku z ostrym maksimum gęstości stanów powyżej poziomu Fermiego, domieszkowanie może teoretycznie przesunąć poziom Fermiego w obszar dużego gradientu gęstości stanów, a tym

samym podnieść wartość współczynnika Seebecka (w związku z tym podjęto próbę domieszkowania $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ atomami Ni).

Badania magnetyczne wykazały, że obserwowane w okolicy $T = 8\text{ K}$ przejście magnetyczne, wraz ze zwiększaniem zawartości niklu, powoduje przesunięcie temperatury uporządkowania magnetycznego do niższych temperatur. Stwierdzono również istnienie w $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ w niskiej temperaturze stanu szkła spinowego (*spin-glass*) indukowanego nieporządkiem.

Wykazano też, że wraz ze zwiększaniem zawartości Ni, materiał metalizuje, a wartość oporu elektrycznego i współczynnika Seebecka maleją. Jednocześnie współczynnik Seebecka zmienia swoją wartość na ujemną w niższych temperaturach ($T < 200\text{ K}$), co sugeruje zmianę nośników większościowych z dziur na elektrony. Pomiary efektu Halla potwierdziły ten wniosek. Poniżej temperatury przejścia magnetycznego zaobserwowano też nieliniowe zachowanie oporu poprzecznego (transwersalnego) z polem magnetycznym, związane z występowaniem anormalnego efektu Halla.

Nie wykazano dla $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ jednoznacznej zależności pomiędzy wartością κ a domieszkowaniem. Zmiany wartości κ w zakresie $1\text{--}3\text{ W/K m}$ najprawdopodobniej podyktowane są obecnością defektów strukturalnych oraz mikro-defektów w materiale.

Dla $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ wartość $ZT \approx 0.1$ w temperaturze 380 K . W procesie podstawiania atomów Cu atomami Ni otrzymano dla $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_4$ $ZT \approx 0.3$ w temperaturze 380 K . Natomiast dla większych domieszkowań wartość ZT znacznie zmalała względem materiału bazowego ($ZT < 0.05$). Wartość $ZT = 0.3$ w temperaturze $\sim 100^\circ\text{C}$ jest porównywalna z wartościami dla niektórych stosowanych materiałów termoelektrycznych (patrz Rys. 12).

7.3. Prezentacja artykułu wraz z oświadczeniami współautorów

A4 – J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, L. Kalinowski, *Semiconducting behaviour of $Ce_3Cu_3Sb_4$ revisited*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS 654, 410 (2015)

Impact Factor czasopisma: **3.014**

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma: **35 pkt**

DOI: **10.1016/j.jallcom.2015.09.104**

Mój udział w poniżej załączonym artykule polegał na przygotowaniu próbek, wykonaniu pomiarów termoelektrycznych, analizie danych XRD, opracowaniu i interpretacji części wyników oraz opisie wyników pomiarów termoelektrycznych. Wkład pozostałych współautorów, w formie oświadczeń, zamieszczono na końcu artykułu.



Semiconducting behaviour of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ revisited



Jerzy Goraus*, Piotr Witas, Andrzej Ślebarski, Marcin Fijałkowski, Lech Kalinowski

Institute of Physics, University of Silesia, 40-007 Katowice, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 July 2015

Received in revised form

11 September 2015

Accepted 12 September 2015

Available online 16 September 2015

Keywords:

Thermoelectric materials

Rare earth alloys and compounds

Transition metal alloys and compounds

Electronic band structure

Electronic properties

ABSTRACT

We present the studies involving band structure calculations and experimental characterization of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ compound, as well as the $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ series where Cu atom was substituted by its neighbour Ni in periodic system. $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ was previously reported as ferromagnetic semiconductor or semimetal with significant thermopower at room temperature. Basing on our calculations, we show that it has some residual density of states at the Fermi level and relatively broad band gap just below Fermi level. We present calculations performed within virtual crystal approximation which simulate the doping and the vacancies as well as the calculations for the reduced unit cell which simulate the effect of hydrostatic pressure onto the bandgap in the density of states. We show that 4f electron correlations have tremendous influence on the shape and location of band-gap. The calculations also show the shift of the bandgap in respect to the Fermi level as a result of external pressure or change of the stoichiometry. In consequence of the change of these parameters, $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ would become a unique wide bandgap Ce based semiconductor. We also present thermopower, thermal conductivity, resistivity, Hall effect, and magnetic results obtained for the system $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$. Thermoelectric figure of merit reaches value $ZT \approx 0.3$ at 350 K for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_4$, which qualifies these materials for thermoelectric applications.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cerium intermetallic compounds exhibit many interesting properties such as heavy fermion behaviour, Kondo insulating state or non-Fermi-liquid properties. $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ reported as a ferromagnetic semiconductor with ordering temperature $T_C = 10\text{ K}$ [1] is particularly interesting as it is isostructural to well known $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Bi}_4$ Kondo insulator ($I\bar{4}3d$). An activated character of the resistivity suggested the bandgap of about 80 K [1]. The low temperature resistivity exhibits a maximum in $\rho(T)$ data at 17 K [2] as a result of magnetic ordering. Moreover, even slight nonstoichiometry of the $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ sample removes its semiconducting behaviour at moderate temperatures, as was shown in Ref. [3]. An analogous dependence of $\rho(T)$ on the Sb deficiency was also reported for isostructural $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ compound [4].

A very detailed neutron powder diffraction study documented more complex magnetic structure of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ [5], which is not a simple ferromagnet as previously supposed, but a canted antiferromagnet with magnetic moment of $2.1 \mu_B$ and inclination from the

right angle of about 11° (c.f. also [6]).

The Hall effect and optical spectra have shown rather semimetallic properties of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, as the bandgap was not directly observed [2]. In order to resolve the controversy whether this compound is of semiconducting or semimetallic nature, we have performed a series of band structure calculations as well as characterization of the samples where the number of electrons in the unit cell was diminished by substitution of copper by nickel. To our knowledge no systematic studies on doped $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ have been published before. Our calculations show a broad gap located near the Fermi level, however, at ε_F there are still some significant residual density of states. The goal of our experimental studies was to shift a wide bandgap toward the Fermi level by partial replacing of Cu by Ni, i.e., by the change of the number of conduction states in $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ alloys (c.f. Ref. [7]). Our calculations argued that the effect of pressure and stoichiometry onto the bandgap location near ε_F in $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ is weak, however, the role of electron correlations is more significant. Depending on the correlation energy U , the compound can exhibit either semimetallic, half-metallic or semiconducting properties. Further experimental investigations could reveal which of these scenarios depicts the considered system most properly.

* Corresponding author.

E-mail addresses: jerzy.goraus@us.edu.pl (J. Goraus), andrzej.slebarski@us.edu.pl (A. Ślebarski).

2. Calculation and experimental details

The electronic structure of $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ was studied using the FPLO method (FPLO5-00-20 computer code [8]) accomplished within VCA approach. The calculations were performed for the lattice parameters obtained experimentally. The lattice parameters of the compounds $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ are practically independent of x because of the similar atomic radii of Sb and Sn atoms. The exchange correlation potential V_{xc} was used in the form proposed by Perdew–Wang [9]. Calculations were carried out in fully relativistic, spin resolved way for simulations where no additional Coulomb correlations were included within LSDA + U approach. For calculations, where additional Coulomb correlations were included scalar relativistic approach was used (due to the limitations of the FPLO code). We considered (6s,6p,5d) as valence states for Ce; (4s,4p,3d) for Cu and Ni and (5s,5p,4d) for Sb. Following states were considered as semicore states: (4f,5s,5p) states for Ce; (4s, 4p) for Sb and (3s, 3p) for Cu and Ni. Due to rather large unit cell, 158 k-points in irreducible Brillouin zone were found sufficient to give required accuracy of DOS plots. The existence of band-gap and the shape of DOS curves were also confirmed by FP-LAPW [10] band structure calculations using Wien 2k code [11].

Bulk modulus and equilibrium lattice parameters were calculated from the fit to Vinet equation of state [12]. Mulliken charges were studied by means of Mulliken populations analysis [13].

The powder diffraction pattern (shown in Fig. 1) was measured using $\text{Co K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) and an image plate in the Debye-Scherrer geometry. XRD data were refined using FULLPROF program [14] with pseudo-Voigt line shape and six coefficient polynomial background, yielding the Bragg parameter $\sim 6\%$. The refined lattice parameters a_{XRD} obtained from XRD are presented in Table 1. The XRD pattern for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_4$ which is the stoichiometry of the compound which have best thermoelectric properties from the $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ series is given Fig. 1. A very slight peaks located at $2\theta \sim 30^\circ\text{--}34^\circ$ can be attributed to formation of minute amounts of binary CeSb_2 phase, which is very difficult to avoid during sample synthesis carried out by arc melting. The inset shows the dependence of lattice parameter a vs. Ni concentration x for the measured samples.

3. Results

3.1. Band structure

Fig. 2 shows the band structure of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. The upper panel shows calculated total density of states (DOS) both in scalar

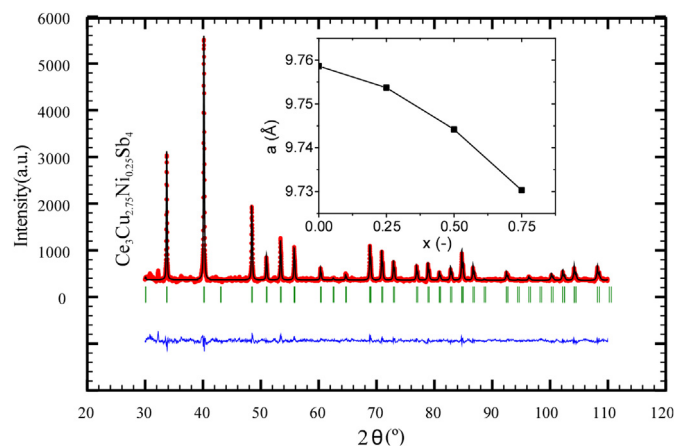


Fig. 1. XRD spectra for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_4$. The inset shows the evolution of lattice parameter vs. Ni concentration x .

Table 1

Elastic properties calculated from Vinet equation of state. In the last column there are listed lattice parameters, experimentally obtained from our XRD analysis. Previous reports obtained from neutron diffraction give $a = 9.7527 \text{ \AA}$ [5] for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. The difference can be attributed to volatile nature of Sb, which can lead to small off-stoichiometry in obtained sample.

| Compound | a_0 (Å) | B (GPa) | B'_0 [–] | a_{XRD} (Å) |
|--|-----------|-----------|------------|----------------------|
| $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ | 9.59168 | 86.17 | 4.94 | 9.75862 |
| $\text{Ce}_{2.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ | 9.59479 | 86.29 | 5.01 | 9.7537 |
| $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_4$ | 9.55178 | 90.66 | 4.9 | 9.74418 |
| $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_{3.33}\text{Sn}_{0.67}$ | 9.5705 | 88.66 | 4.93 | 9.73032 |

relativistic and fully relativistic way. For both scenarios wide bandgap in density of states is apparent in the region 0.2–0.8 eV below Fermi level. The shape of the calculated spectra is similar in wide energy range, some differences are, however, noticeable in the vicinity of Fermi level. Both types of calculations show high DOS at ε_F in one spin channel, however, the fully relativistic calculations show larger residual density of states in the second spin channel. The density of states near the Fermi level plays crucial role in answering the question whether $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ is of semiconducting or semimetallic character. Our calculations display substantial density of states at ε_F which suggests semimetallic behaviour. The much larger density of states in one spin channel indeed suggests even some half-metallic properties. The obvious question then arises, whether it is possible to shift the wide bandgap toward the Fermi level by doping or by applying pressure. The expected and possible bandgap shift by about $\sim 0.2 \text{ eV}$ toward ε_F would determine very interesting wide bandgap Ce-based semiconducting state. Slightly smaller shift of the bandgap would result in very high slope of DOS vs. energy curve for one spin channel, due to location of the Ce 4f states near ε_F . Such high slope would substantially increase the thermopower which is already about $70 \mu\text{V}$ for Ce_3Cu_3

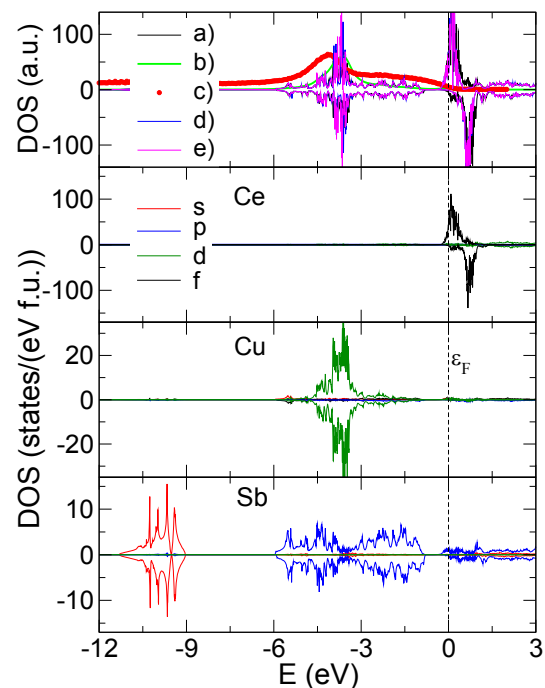


Fig. 2. Upper panel: total densities of states calculated in fully relativistic (a) and scalar relativistic (d) way. Simulated (b) and measured (c) XPS spectra are given for comparison. The effect of additional 3d electron correlations is presented as curve (e). Lower panels show the partial densities of states on the constituent atoms with respect to l character.

Sb₄ at the room temperature [3]. The activated behaviour in $\rho(T)$ data which was previously attributed to semiconducting properties [1] cannot be, however, simply explained by the wide bandgap at ε_f and can be related either to effect of additional Coulomb correlations or to thermal changes in electron mobility, as suggested in [2].

The XPS valence band spectra are dominated by the transition metal d states due to their large cross-section for photoemission and large total number of states [15]. The shift between the measured and calculated densities of states can be attributed to electron self-interaction effects [16] or d -electron correlations [17,18]. In case of Ce₃ Cu₃ Sb₄ the first scenario seems to be correct, due to small difference between TDOS for the model, where additional correlations were included for Cu $3d$ states within LSDA + U approach (see Fig 3, curve d , $U_{3d} = 6$ eV), and the basic LSDA calculations. Even though the d -electron states mostly contribute to the XPS spectra, these two models give very small difference in the calculated distribution of the electronic band states below the Fermi level.

The Ce $4f$ states have much smaller cross section for photoemission than the transition metals [15] therefore the $4f$ electron states have little impact on the XPS spectra, especially in case when the $4f$ -electron correlations are not included, as then most of the $4f$ states resides above the Fermi level. Only if Coulomb correlations U are large enough to shift considerably the $4f$ electronic states, they can contribute to the observed XPS spectra (c.f. Fig. 3). The $U > 0$ can also make the Ce₃ Cu₃ Sb₄ a wide bandgap semiconductor (see Fig 4), as it will be discussed later.

Within the $I\bar{4}3d$ unit cell Ce atom occupies $(\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4})$ position, Cu and Ni $(\frac{7}{8}, 0, \frac{1}{4})$, and Sb (x, x, x) with $x = 0.08457$. Fig. 5 shows the impact of unit cell volume and the position of Sb atoms on the shape of valence band spectra near the Fermi level. The data are presented for experimental and reduced by 5% lattice parameters (which correspond to external pressure of ~ 4.5 GPa) as well as for Sb atomic position shifted by about 1% from that, experimentally obtained. Both these factors have negligible impact on the width of the bandgap, while the reduction of the unit cell volume has some moderate influence onto the slope of the peak in the majority spin channel.

To simulate the effect of doping or vacancies on the Wyckoff sites, the calculations for several stoichiometries were carried out within virtual crystal approximation (VCA), when 1/6 of Ce, Cu, or Sb occupant was replaced by La, Ni, or Sn, respectively. The effect of stoichiometry on the elastic properties is summarized in Table 1.

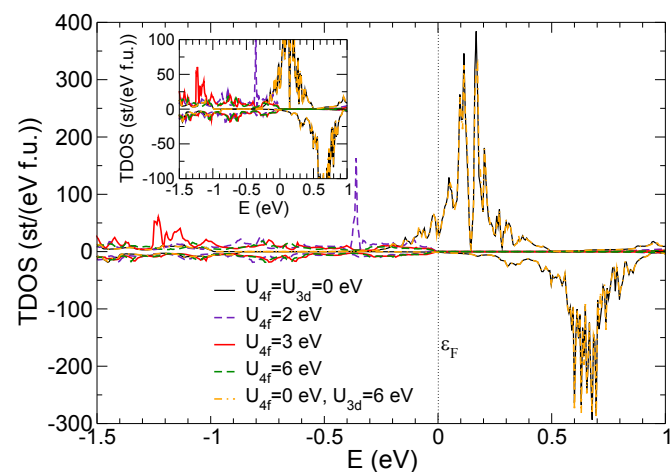


Fig. 3. Effect of additional Coulomb correlations onto TDOS near the Fermi level in Ce₃ Cu₃ Sb₄. The results are presented for several values of $4f$ correlation energy U_{4f} as well as the impact of d electron correlations is obtained for $U_{3d} = 6$ eV and $U_{4f} = 0$ eV.

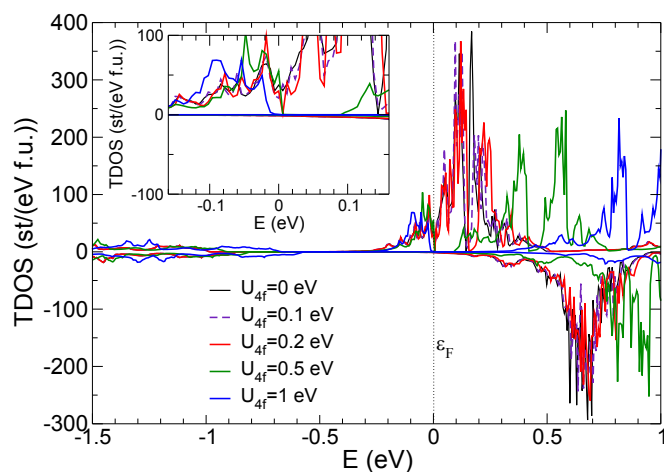


Fig. 4. Effect of weak additional Coulomb correlations $U_{4f} < 1$ eV onto total density of states (TDOS) near the Fermi level in pristine Ce₃ Cu₃ Sb₄ compound.

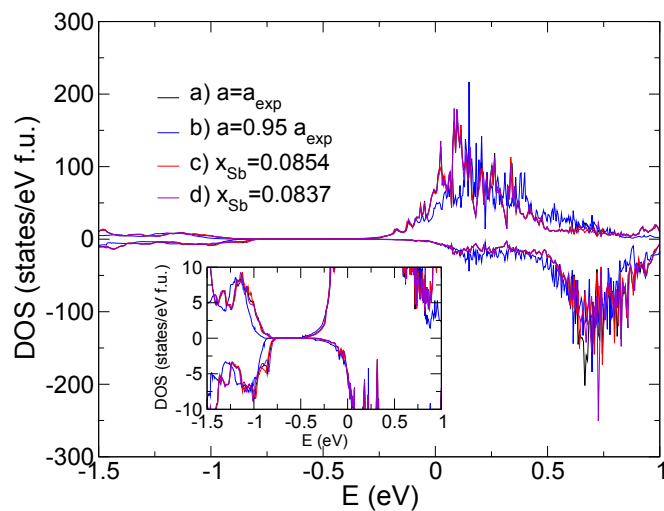


Fig. 5. The effect of lattice parameter and the position of Sb in the unit cell onto the shape of bandgap.

The respective band structure calculations obtained for the reduced unit cell volumes were fitted to Vinet equation of state [12]. From the data listed in Table 1 results, that substitution of Ce by La, or vacancies at the Ce Wyckoff sites very weakly affect bulk modulus and equilibrium lattice parameter in comparison with the pristine compound. When Sb is substituted by Sn, or by a vacancy the effect is larger, the bulk modulus is increased and equilibrium lattice parameter is reduced. The effect is, however, the biggest when Cu is substituted by Ni. It is the reason why we decided to study the Ce₃ Cu_{3-x} Ni_x Sb₄ series. The equilibrium lattice parameters are about 5% smaller than the ones obtained from experiment. It is caused by the well known tendency to over-binding of the LSDA exchange-correlation potential. We have shown in previous section, however, that 5% reduction of the unit cell weekly affects the gap.

Fig. 6 shows total DOSs in energy range $-40 \div 20$ eV calculated for the alloys listed in Table 1. In the wide energy range the partially localized states display large absolute value, for clarity we also show the interesting features magnified in a narrower energy range. The figure exhibits almost localized Ce $5s$ states at -35 eV (a), between -30 eV and -27 eV binding energy are located the Sb

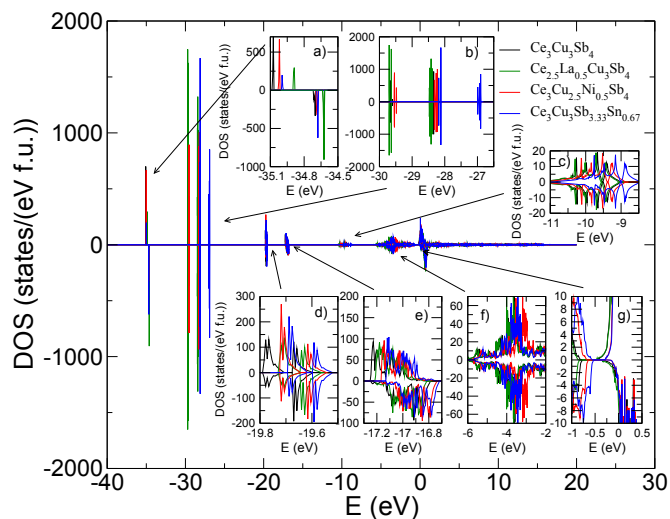


Fig. 6. Total density of states (TDOS) in wide energy range (main graph). The insets contain contributions from Ce 5s states (a), Sb or Sn 4d states (b), Ce 5p (d,e) and Sb 5s states at -10 eV (c), Cu 3d states (f) and Ce 4f states (g).

or Sn 4d states (b), followed by the Ce 5p states at energy $-17 \div -19$ eV (d,e) and finally Sb 5s states at -10 eV (c). The low-energy range is dominated by Cu 3d states and Ce 4f states. When Ce is substituted by La the gap is slightly narrower, but the onset of 4f peak occurs even further from ϵ_F than in $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. Both of these effects are from our point of view unwelcome. Substitution of Cu by Ni, or Sb by Sn leads to similar shift of the bandgap towards lower binding energy, while the width of bandgap is different for the both situations. The transition metal 3d states are shifted only in the scenario when Cu is substituted by Ni. Substitution of Cu by Ni and Sb by Sn affects also Ce 5p and Ce 5s states in similar way, whereas Sb/Sn 4d states as well as Sb/Sn 5s have different location when Sb is substituted by Sn. It should be noted, however, that some slight shifts of peaks located deeply below the Fermi level are observed even for the undoped Wyckoff sites, we therefore expect to observe some features in high resolution XPS spectra as an effect of stoichiometry of the doped compounds. The former investigations were carried out for basic LSDA approach, where no additional correlations were included for Ce 4f states or Cu 3d states. This situation, as we will see later seems to depict the $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ systems the most correctly.

Now we determine the impact of the additional Coulomb correlations onto the shape of the bandgap. Fig. 4 shows the total density of states calculated for pristine $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ compound for $U_{4f} < 1$ eV, whereas in Fig. 3 we show the impact of stronger 4f electron correlations as well as the impact of 3d electron correlations onto the bandgap. For $U_{4f} = 0$ one spin channel is almost empty and the second one exhibits quite substantial residual density of states. But even very small additional $U_{4f} = 0.2$ eV leads to formation of very narrow V-shaped bandgap near Fermi level. For $U_{4f} > 0.5$ eV a real bandgap is formed in vicinity of the Fermi level, and its width is increasing with correlation strength (see insets). For $U_{4f} = 6$ eV the width of the bandgap is of the order of 0.6 eV. We have also considered the situation when $U_{4f} = 0$ eV, but for the copper 3d states $U_{3d} = 6$ eV was considered. In that scenario a narrow V-shaped gap is formed 0.15 eV above Fermi level (Fig. 3, orange line, in the web version). As we see, the 3d correlations have very weak effect on the shape of DOS, and the overall DOS shape is very similar to situation obtained for basic LSDA calculations.

It is clearly observed that even weak additional 4f Coulomb correlations gives rise to semiconducting properties of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$.

Hence, if the doping would change correlation strength, it could be also a much potent indirect mechanism of inducing semi-conducting behaviour. Nevertheless, no bandgap has been observed within optical measurements [2], which would suggest almost no additional 4f correlations apart from these included in LSDA exchange-correlation potential. It should be noted too, that commonly used exchange-correlation potentials tend to underestimate the bandgap, so in reality the bandgap should be even wider, or more easily accessible.

3.2. Magnetic properties

Recently [3,6] it was shown that the dc magnetic susceptibility χ_{dc} of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ can be well described by a modified Curie–Weiss law. We found too that the expression $\chi_{dc} = \chi_0 + C/(T - \theta)$ well approximates the dc magnetic susceptibility of the series of $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ compounds above ~ 30 K. The best fits to $\chi(T)$ give for all components x of $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ very similar χ_0 of about 2.5×10^{-4} emu/mol and the effective magnetic moments $\mu_{\text{eff}} \sim 2.4 \mu_B/\text{Ce}$, i.e., very close to the Ce free-ion value, while θ is about -2 K for $x \leq 0.5$, suggesting an antiferromagnetic character of the magnetic order and is positive for $x = 0.75$ ($\theta = 2.3$ K). Fig. 7 shows the low-temperature χ_{dc} data obtained for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ at the magnetic field of 0.1 T. A broad magnetic transition is observed at about 7 K for the doped with Ni compounds ($0 < x \leq 0.75$), while for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ $\chi(T)$ exhibits a gradual decline with the rising temperature.

More details about the complex magnetic behaviour result from ac magnetic susceptibility measurements, carried out with different frequency ν . Susceptibility χ_{ac} measured for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ is depicted in Fig. 8a. A broad χ' anomaly between 2 K and 10 K with broad and weak maximum at about 8.5 K is accompanied by χ'' maximum. Although the value of χ_{ac} is explicitly ν dependent, the temperature of the both maxima does not shift with the change of ν . This behaviour excludes the spin glass character of the magnetic order, whereas supports the complex metamagnetic behaviour in a canted antiferromagnet, previously reported for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ [5].

Fig. 8b exhibits quite different χ_{ac} vs ν behaviour, namely for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_4$ the next χ'' component appears at about 4 K and exhibits clear frequency dependence. We suggest the appearance of

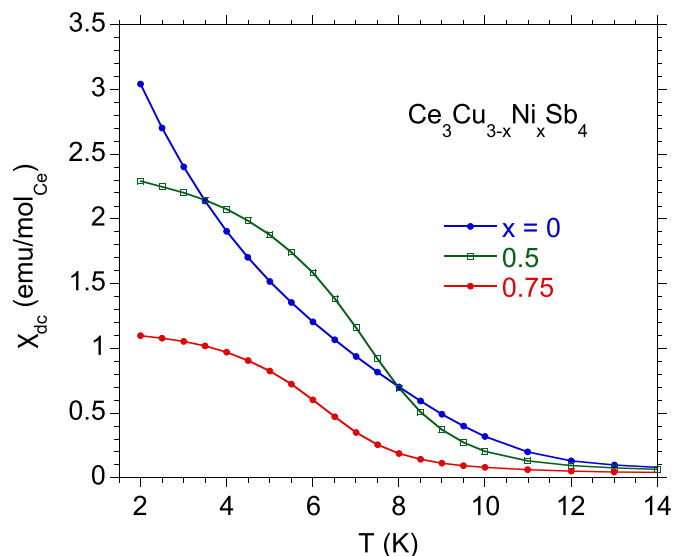


Fig. 7. Magnetic susceptibility of $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$, measured at the magnetic field $B = 0.1$ T.

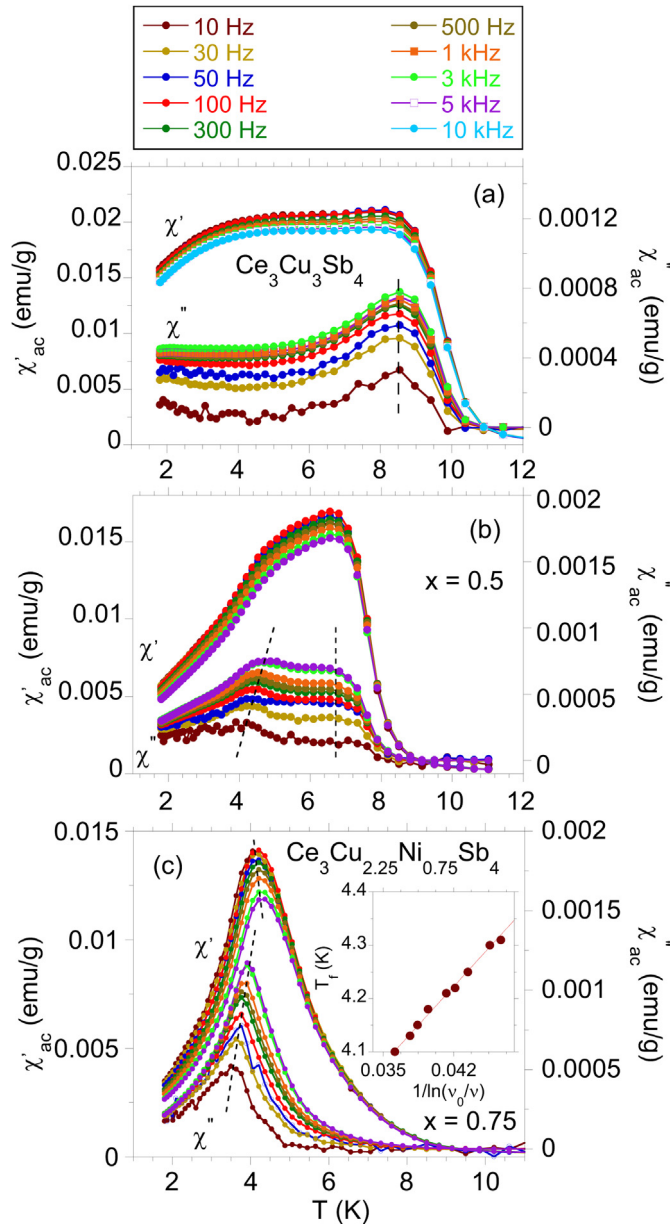


Fig. 8. The real and imaginary components of the ac magnetic susceptibility, χ' and χ'' , as a function of temperature measured at different frequencies for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ [in panel (a)], for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_4$ [panel (b)], and for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Sb}_4$ [panel (c)]. The inset to panel (c) shows the plot of T_f defined as a maximum in $\chi'(T)$ vs $1/\ln(\nu_0/\nu)$.

spin glass-like state caused by atomic disorder in the presence of canted antiferromagnet. This spin glass behaviour caused by random distribution of the *nonmagnetic* Cu and Ni atoms in the crystallographic cell was already postulated for heavy fermion Kondo lattices [19].

Finally, as shown in Fig. 8c the ac magnetic susceptibility displays for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Sb}_4$ only one maximum χ' and χ'' at the temperature $T_f \approx 4$ K, and the both χ_{ac} components are frequency dependent. Moreover, the frequency $\nu(T_f)$ dependence follows the Vogel-Fulcher law (see the inset to Fig. 8c) characteristic of a spin-glass behaviour [20] $\nu = \nu_0 \exp[-E_a/k_B(T_f - T_0)]$, where ν_0 , T_0 , and E_a are fitting parameters. Considering a typical constant value of $\nu_0 = 10^{13}$ Hz [21] for metallic spin glasses, we obtained $E_a = 20.7$ K and $T_0 = 3.4$ K. T_0 can be related to the correct critical temperature which is a measure of inter-cluster interaction strength, when

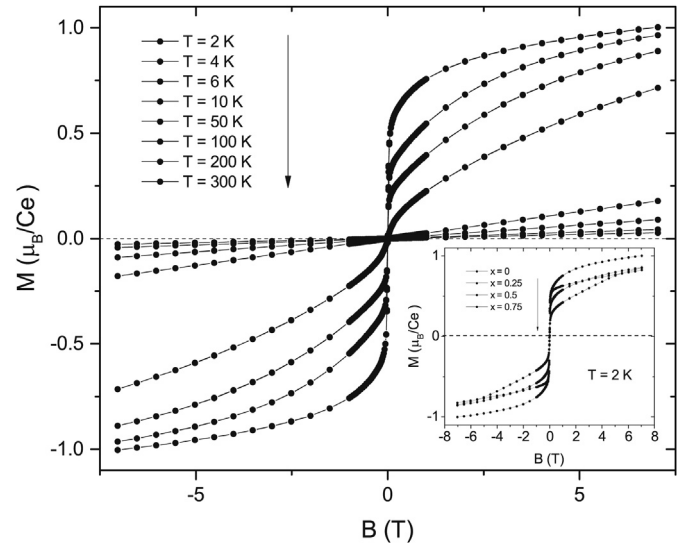


Fig. 9. Magnetization vs. magnetic field $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. Inset compares magnetization isotherms at $T = 2$ K obtained for the series of $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ compounds.

$T_f > T_0$ in the freezing temperature [22].

Fig. 9 shows the magnetization M vs applied magnetic field B isotherms for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$. Complex magnetic structure found by means of neutron diffraction [5] is the reason why it is impossible to fit the Brillouin function to magnetization vs. field data. The shape of the $M(B)$ curves is typical for Ce based systems. Band structure calculations show that the magnetic moments in $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ unit cell are located almost exclusively at the Ce site (magnetic moments on the transition metal site are well below $0.03 \mu_B$ in all cases and moments at Sb site are negligible). The calculated moment at the Ce site is $0.86 \mu_B$ for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ and 0.82 , 0.79 and $0.71 \mu_B$ for the alloys with $x = 0.25$, 0.5 and 0.75 , respectively.

Saturation moment of about $1 \mu_B$ obtained for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ is very similar to that reported earlier [1], while even small amount of Ni ($x = 0.25$) decreases M_s value to $0.85 \mu_B$ which for more doped samples is still about $0.85 \mu_B$.

The results of the heat capacity measurements for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ are shown in Fig. 10. The specific heat data $C(T)$ in different external magnetic fields were previously presented for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ [6]; here, we obtained very similar effects in the fields $B \leq 9$ T. The doped samples exhibit, however, substantially different $C(T)$.

Fig. 11 displays the low-temperature specific heat C and $C(T)/T$ in applied magnetic fields for the $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_4$ sample. The main observations are following: (i) For $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ a clear anomaly in ac magnetic susceptibility at about 8.5 K (c.f. Fig. 8a) is only marked by marginal slope change in Refs. $C(T)$ and $C(T)/T$ plots at zero magnetic field. In the magnetic fields higher than 1 T this effect is not observed. When the reference compound $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ is doped with Ni, the maximum in χ_{ac} (not frequency dependent, c.f. Fig. 8b) moves towards lower temperatures, and is clearly visible either in $C(T)$ or $C(T)/T$ in Fig. 10a at about 7 K and 6 K for Ni content $x = 0.25$ or 0.5 , respectively. The second, frequency dependent low- T maxima in χ_{ac} data obtained at about 4 K for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ ($x = 0.25, 0.5$, and 0.75) are also visible in $C(T)/T$ as a very weak feature at similar temperature (Fig. 11a). This effect related to the atomic disorder due to alloying can be attributed to spin-glass-like behaviour. The broad low- T anomaly at about 1.8 K in the C/T data of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, also observed for the remaining alloys at about 1 K, was previously assigned to a many-body resonance in the band gap [23]. (ii) The $C(T)$ anomaly at ~ 4 K broadens with increasing of the magnetic field and shifts to higher temperatures, as can be

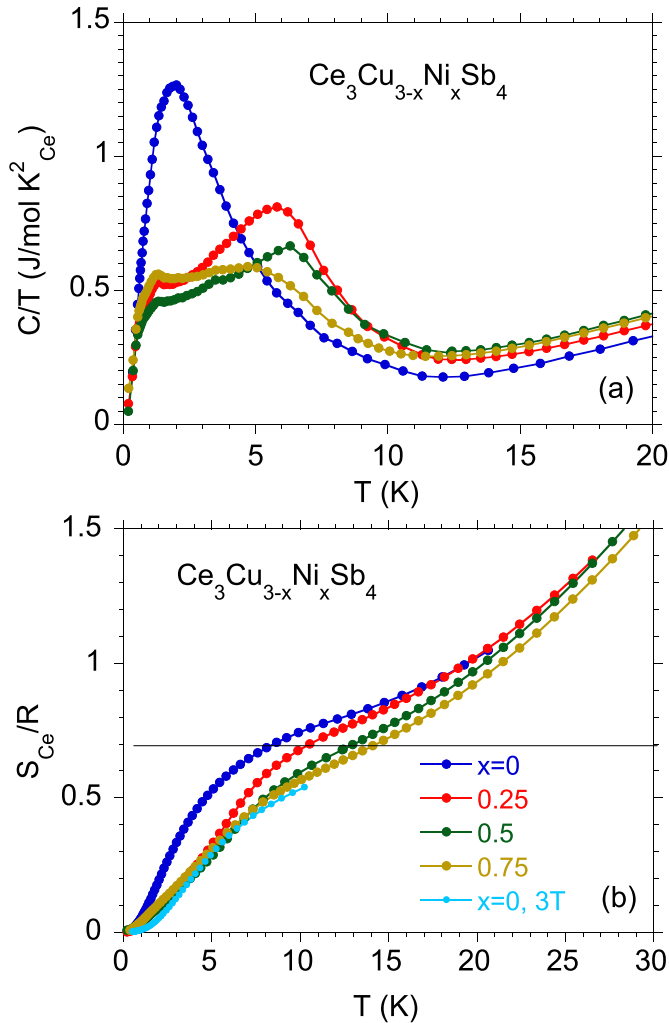


Fig. 10. In panel (a), specific heat capacity $C(T)/T$ in zero magnetic field for the system of $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ ($x = 0.25, 0.5$, and 0.75) alloys. The lower panel (b) displays the magnetic entropy per Ce atom for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$. The entropy is divided by the gas constant R . The line represents entropy $S = R \ln 2$ per Ce atom.

expected for ferromagnetically coupled magnetic moments. In the field of 9 T the anomaly is smeared out. (iii) The magnetic entropy $S(T) = \int_0^T (C(T)/T) dT$ shown in Fig. 10b indicates at $T < 10$ K that the ground state involved in the magnetic ordering is a crystalline electric field (CEF) doublet. In the low temperature region ($T < 20$ K) the entropy for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ is about 40% higher than the S value obtained for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ alloys, however, magnetic field strongly reduces the S value. We found, that the entropy of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ in the field of 3 T agrees well with the entropy for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ alloys in zero magnetic field (see Fig. 11b), which suggests that the local magnetic field plays important role in the system.

3.3. Thermoelectric and transport properties

3.3.1. Resistivity

Fig. 12 shows electrical resistivity measured as a function of temperature. Above 10 K, the $\rho(T)$ curve displays activated behaviour and is well approximated by exponential law $\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$. The best fit to the ρ data is shown in the inset to Fig. 12.

For $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ the expression $\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$ fits the resistivity in the temperature range of 50–320 K with Δ of 2.1 meV. The doped compounds when fitted with that expression yield Δ 2–8 meV with

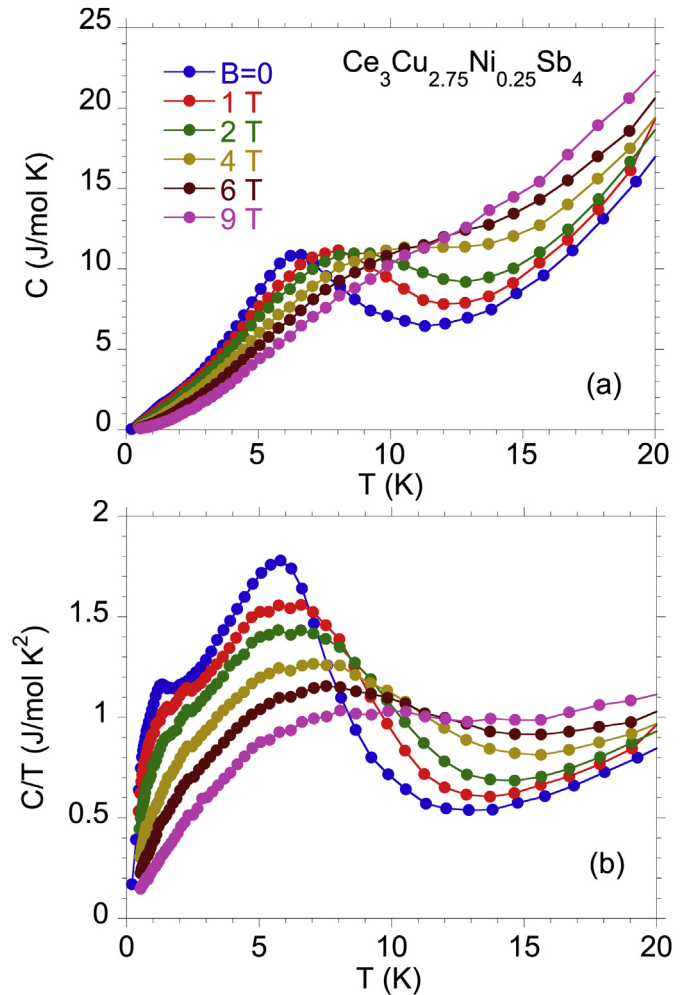


Fig. 11. Specific heat $C(T)$ and $C(T)/T$ for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_4$ at different magnetic fields.

large statistical error (essentially the fit is possibly only above 150 K and the deviation from activation curve increases with doping). Resistivity decreases with doping and its value at 300 K is strongly reduced from ~ 1.5 m Ω cm for $x = 0$ to about 0.2 m Ω cm for $x = 0.75$. To verify the magnetic field influence on the samples resistivity we measured magnetoresistivity $\rho(B)$ for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$, shown in Fig. 13 as $\rho(B)/\rho(B = 0)$ at $T = 2$ K. We obtained moderate negative magnetoresistance for all components of the series. The strongest magnetoresistance effect is for pristine $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ sample, though not as strong as could be expected for half-metallic system predicted by the calculations. Thus, it may imply that the material is on the edge of half-metallicity (one spin channel is very close to Fermi level) and with doping it metallizes what is also supported by decreasing resistivity of subsequent samples (see Fig. 12). In the inset we show that the transverse resistance curve at moderate temperature ~ 25 K (well above the magnetic transition) is essentially linear vs. field, whereas at low temperature the shape of the curve is strongly nonlinear.

3.3.2. Thermopower and Hall effect

Fig. 14 shows the Seebeck coefficient S measured for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$. As shown in the figure, S above 100 K is linear with T with the maximum value for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ of about 80 $\mu\text{V/K}$ at the room temperature. The Ni doping strongly reduces the S value. The shape of $S(T)$ curves is typical for Ce based intermetallics [24,25] where

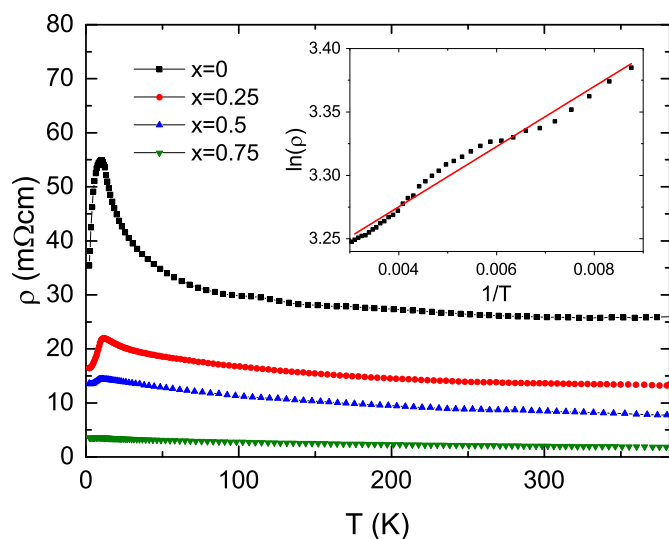


Fig. 12. The electrical $\rho(T)$ for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$. The inset shows ρ in \ln scale vs $1/T$ and the fit of $\rho = \rho_0 e^{\Delta/k_B T}$ expression to the experimental data.

the system can be described by the Coqblin-Schrieffer model with crystal field splitting which can explain the nature of broad peak at $T \sim 20$ K. The shape of this peak depend on the value of combined spin and orbit exchange scattering potential, which was can give a broad maximum in $S(T)$ curve for negative values of scattering potential or deep minimum for positive values of scattering potential [25]. The scattering potential depends on the occupation of $4f$ states, therefore it can be tuned by applying pressure as shown in Ref. [24] for CeCu_2Si_2 . In our case we tune it by doping, what can be related to applying chemical pressure across the $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ series. This scattering potential is usually negative for Ce based systems, hence Ce compounds usually exhibit positive thermopower at moderate temperatures. The complicated shape of $S(T)$ curve for $x = 0.25$ can also be explained by single-impurity Anderson model (which is more general than the Coqblin-Schrieffer model) where for certain values of parameters similar shape of $S(T)$ curve was presented [24]. It should be also noted that these models were derived under assumption of strong f electron

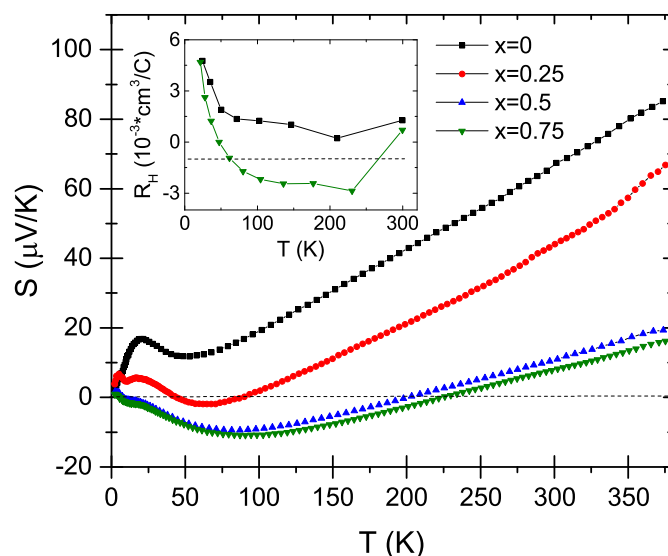


Fig. 14. The Seebeck coefficient measured for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$. The inset presents $R_H(T)$ for $x = 0$ and $x = 0.75$.

correlations.

We can also try to understand the thermopower of $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ series on the ground of one electron in effective field theory, such as the DFT where we have the possibility to study well defined intermetallic system and include Hubbard parameter U in an effective way. Since the Seebeck coefficient is proportional to the gradient of DOS at the Fermi level we may relate this behaviour to the results from band structure calculations, already presented in Figs. 2–6. It can be noticed that Fermi level crosses sharp feature in one spin channel in DOS (see Figs. 2 and 4), which gives evidence that even slight shift of this DOS feature caused by $4f$ correlations strongly affects the slope of DOS at ε_F and thus leads to strong changes of thermopower. Moreover, the DOS at ε_F effect depends on the Ni content and diminishes with increasing concentration x .

For $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ the thermopower is positive in whole temperature range, which means that the holes are the main charge carriers. In the samples doped with Ni the situation is more complicated, below ~ 200 K the thermopower is negative for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_4$ and for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Sb}_4$, which suggests the electron-type transport. The $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_4$ compound exhibits only a narrow temperature region 60–90 K where the transport is dominated by electrons. These results are in principle consistent with Hall effect measurements for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Sb}_4$ and $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, as shown in the inset to Fig. 14. It is important to note, that R_H vs T dependence shown for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ in Fig. 14 is different than the one previously reported in Ref. [2]. Wachter et al. [2] performed in details the analysis of the Hall coefficient and excluded a possible semiconducting state in $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, attributing the $\rho(T)$ behaviour to mobility and magnetic polaron effects. Here, we suggest that $R_H(T)$ dependence obtained in Ref. [2] was in fact inverted $\rho(T)$ curve, which implies that the longitudinal resistance was not compensated correctly in the Hall effect. Our measurements were obtained with PPMS in five-wire mode. The Hall coefficient R_H for each temperature was obtained by a linear fit to transversal resistivity plotted vs applied magnetic field, and the slope determined the correct R_H value. Fig. 14 displays the $R_H(T)$ results only for $T > 20$ K, since below this temperature nonlinearity (see the inset in Fig. 13) make such estimations unreliable.

Within simple single-band model the estimation of the mobility of the carriers in $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ at 300 K gives the value of $1.07 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$, whereas the carrier concentration is about $4.2 \times 10^{21} \text{ e/cm}^3$, which

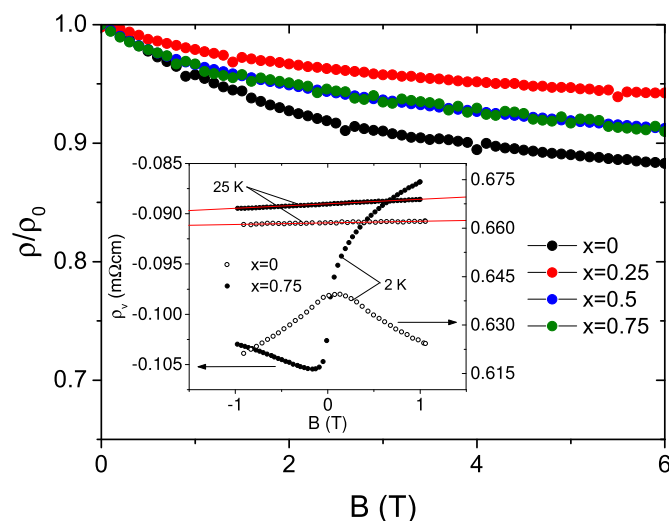


Fig. 13. The magnetoresistance of $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ alloys up to field of 6T. The inset presents transverse resistance curve measured above and below magnetic ordering temperature for pristine and the most doped sample.

gives about 3.1 charge carriers per formula unit. The mobility is low, the charge carrier concentration is quite high and temperature independent. Basing on this results we conclude that the $\rho(T)$ behaviour in $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ does not confirm its semiconducting properties. In fact it is similar to other Ce systems which order magnetically at low temperatures and have magnetic doublet Γ_7 as its ground state in crystalline field scheme [26]. This explanation is also consistent with our magnetic and specific heat capacity analysis presented in previous sections.

3.3.3. Thermal conductivity

Fig. 15 shows thermal conductivity κ [the inset (a)] and thermal resistivity W . The value of κ varies with doping, but not uniformly – the curves for $x=0$ and $x=0.5$ almost overlaps through whole measured region, while for $x=0.25$ and $x=0.75$ they are strongly shifted up. These deviations could be explained by differences in microcrystalline structure of individual samples, since the heat transport is highly sensitive to scattering on the grain boundaries.

The inset (b) shows thermal resistivity for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ approximated by expression $W_{el}=AT+B/T^2$, which well fits electronic contribution W_{el} to experimental data. This relation is well realized only in the low- T region, since then electrons play dominant role in the heat transport.

Fig. 16 exhibits the calculated figure of merit $ZT = S^2T/\rho\kappa$ in temperature range 2 K and 380 K. The ZT value obtained at 350 K is 0.3 for the $x=0.25$, which indicates this sample as a prospective thermoelectric material. Alloying $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ with Ni decreases Seebeck coefficient, increases thermal conductivity and decreases electric resistance, however, the thermoelectric properties expressed by ZT factor are optimistic.

4. Conclusions

Our calculations for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ showed that the bandgap near the Fermi level is very sensitive to $4f$ -electron correlations, but not particularly sensitive to geometric structure of the unit cell, an alloying or $3d$ electron correlations. Substitution of constituent elements by their neighbours in periodic table has the largest impact on elastic properties in the case of substitution of the Cu by Ni. This is a reason why we investigated the $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ series. From

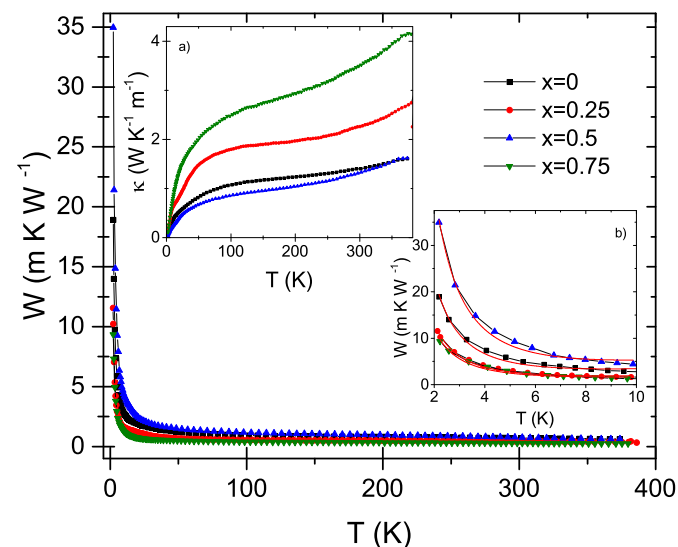


Fig. 15. The thermal resistivity W for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ samples. The inset (a) presents temperature dependence of thermal conductivity. The inset (b) shows W -data for low temperatures approximated by expression $W_{el}=AT+B/T^2$ (line).

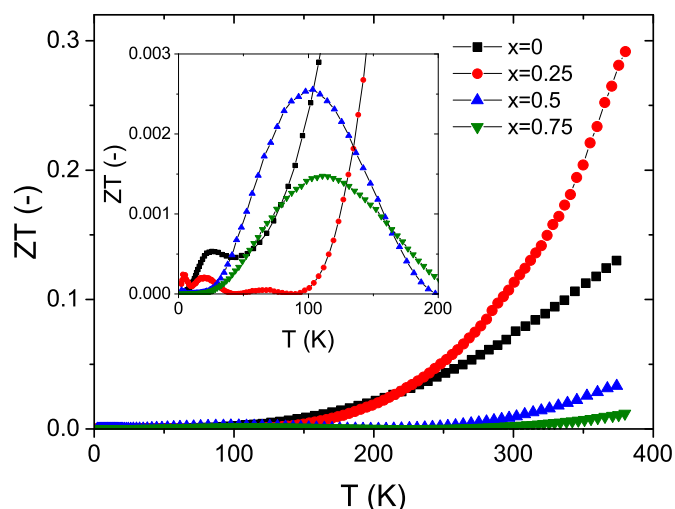


Fig. 16. The ZT data for $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ samples. The inset shows the details in low- T region.

our DFT calculations we found that the wide bandgap calculated near the Fermi level have significant impact on the electron transport properties and thermopower. However, relatively high carrier concentration found at the Fermi level, indicates that this materials are semimetals, but not classical semiconductors.

This suggests too, that the $4f$ electron correlations in these systems are in fact quite weak, since stronger correlations would induce wide bandgap, clearly visible in the resistivity measurement as activated behaviour with $\Delta \sim 0.2\text{--}0.8$ eV.

Our magnetic and specific heat investigations confirm complex magnetic behaviour reported recently for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ [5,6]. A very similar effect we found for the Ni doped $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ system. The metamagnetic transition recently reported for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ at about 10 K [5] is clearly observed in ac and dc magnetic susceptibility and in the low temperature magnetization isotherms, however, the specific heat data only weakly signals the magnetic transition at 10 K, while exhibits a strong effect at about 2 K. We found that the both anomaly in the specific heat data are smeared out in high magnetic fields larger than 9 T. The ac susceptibility does not confirm the low- T anomaly as effect of the geometrical frustration, even that the $C(T)/T$ under magnetic field shows typical behaviour for spin glass. For the doped with Ni $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ alloys the temperature of the metamagnetic transition is reduced to about 6–7 K while the ac magnetic susceptibility exhibits strongly frequency dependent features at about 4 K, which signals spin glass-like behaviour as a result of disorder. We suggest for the $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ system the complex magnetic structure which is field dependent interplying with geometrical frustration.

Our studies of the Hall coefficient do not confirm the earlier results obtained for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ [2]. We explained this inconsistency by the lack of proper cancellation of magnetoresistivity in Ref. [2]. Nevertheless, the postulated semimetallic properties of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ and the $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ series are still justified.

The calculated sharp feature near the Fermi level, and high slope of $\text{DOS}(\varepsilon_F)$ are a cause of significant thermopower. We have shown, that indeed the $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_4$ compound exhibits quite noticeable figure of merit $ZT \sim 0.3$ at 350 K. The main reason is, the tremendous decrease in resistivity with only slight decrease of thermopower in comparison with pristine compound. Hence, this type of materials are very prospective from the thermoelectrical applications point of view and the further modification of electronic structure and amplification of phonon scattering by milling

or introducing atomic disorder can make such materials competitive with currently used thermoelectric materials, which contain toxic and not abundant elements like tellurium.

Acknowledgements

We thank National Science Center (NCN) for financial support on the basis of decision No. DEC-2012/07/B/ST3/03027.

One of authors (J.G.) would like also to thank National Centre for Research and Development for financial support on the basis of decision No. PBS2/A5/36/2013.

References

- [1] S. Patil, Z. Hossain, P.L. Paulose, R. Nagarajan, L.C. Gupta, C. Goddard, *Solid State Commun.* 99 (1996) 419.
- [2] P. Wachter, L. Degiorgi, G. Wetzel, H. Schwer, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 9518.
- [3] R. Skolozdra, M. Baran, A. Horyn, A. Szewczyk, Yu. Gorelenko, H. Szymczak, R. Szymczak, 102 (2002) 429.
- [4] S. Broderick, V. Vescoli, B. Buschinger, W. Guth, O. Trovarelli, M. Weiden, L. Degiorgi, C. Geibel, F. Steglich *Solid, State Commun.* 108 (1998) 463.
- [5] T. Herrmannsdörfer, P. Fischer, P. Wachter, G. Wetzel, K. Mattenberger, *Solid State Commun.* 112 (1999) 135.
- [6] W. Schnelle, R.K. Kremer, J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) 6387.
- [7] A. Ślebarski, A. Jezierski, S. Lütkehoff, M. Neumann, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 6408.
- [8] K. Koepernik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 59 (1999), 1743; I. Opahle, K. Koepernik, and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 14035; K. Koepernik, B. Velicky, R. Hayn, and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 5717; H. Eschrig, M. Richter, I. Opahle, *Relativistic Solid State Calculations*, in: *Relativistic Electronic Structure Theory, Part 2. Applications* (P. Schwerdtfeger, ed.), Theoretical and Computational Chemistry, 13, Elsevier, 2004, pp. 723–776; H. Eschrig, K. Koepernik, and I. Chaplygin, *J. Solid State Chemistry* 176 (2003) 482; www.fplo.de.
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992), 13244; D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [10] D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer, Boston, 1994.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn, Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [12] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) 1941.
- [13] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- [14] J. Rodriguez-Carvajal, *Phys. B* 192 (1993) 55.
- [15] J.J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data Nucl. Data Tables* 32 (1985) 1.
- [16] A. Marini, G. Onida, R. Del Sole, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 016403.
- [17] A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, L. Kalinowski, M. Fijałkowski, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 035101.
- [18] J. Goraus, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, *Phys. Status Solid B* 248 (2011) 2857.
- [19] K.A. Gschneidner Jr., J. Tang, S.K. Dhar, A. Goldman, *Phys. B* 163 (1990) 507.
- [20] J.A. Mydosh, *Spin Glasses: an Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London, 1993.
- [21] J.L. Tholence, *Solid State Commun.* 35 (1980) 113.
- [22] When $T_0 = 0$, Vogel-Fulcher law is transformed to the Arrhenius law, which describes the relaxation process of non-interacting magnetic clusters, as $\nu = \nu_0 \exp(-E_a/k_B T_f)$
- [23] M. Kasaya, K. Katoh, M. Koghi, T. Osakabe, N. Sato, *Phys. B* 199–200 (1994) 534.
- [24] V. Zlatić, B. Horvatić, I. Milat, B. Coqblin, G. Czycholl, C. Grenzebach, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 104432.
- [25] A.K. Bhattacharjee, B. Coqblin, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 3442.
- [26] Y. Lassailly, A.K. Bhattacharjee, B. Coqblin, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 7424.

dr hab. Jerzy Goraus

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

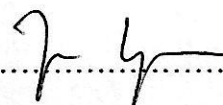
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, L. Kalinowski, *Semiconducting behaviour of $Ce_3Cu_3Sb_4$ revisited*, Journal of Alloys and Compounds 654, 410 (2016)

mój udział polegał na propozycji materiału i tematu badań, wykonaniu symulacji komputerowych, dyskusji otrzymanych wyników oraz przygotowaniu zasadniczej części manuskryptu.



.....

Podpis

dr Marcin Fijałkowski

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, L. Kalinowski, *Semiconducting behaviour of $Ce_3Cu_3Sb_4$ revisited*, Journal of Alloys and Compounds 654, 410 (2016)

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów magnetycznych i ciepła właściwego.



Podpis

mgr Lech Kalinowski

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

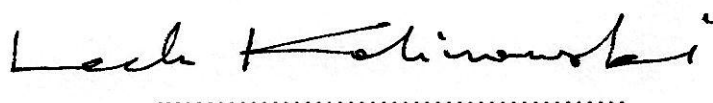
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, L. Kalinowski, *Semiconducting behaviour of $Ce_3Cu_3Sb_4$ revisited*, Journal of Alloys and Compounds 654, 410 (2016)

mój udział polegał na pomocy w przygotowaniu próbek oraz dyskusji otrzymanych wyników.



.....

Podpis

8. A5: Wpływ mikrostruktury na własności termoelektryczne związku $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$

8.1. Cel badawczy

Dotychczasowe dane literaturowe dotyczące własności termoelektrycznych dla $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ są mocno rozbieżne [91,92,100–103]. Wyniki różnią się pod względem zmierzonej wartości termosily ($10 - 65 \mu\text{V}/\text{K}$ w temperaturze pokojowej), oporu elektrycznego i zależności $\rho(T)$. W związku $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ otrzymywanym metodą topienia łukowego obserwowano tworzenie się faz obcych, które najpierw były uznane za tlenki antymonu [91], a później zostały zidentyfikowane jako wydzielania CeSb i CeCuSb_2 [92,101]. W związku z tym sugerowano, że niespójne wyniki są konsekwencją niehomogeniczności układu. Te niespójności stanowiły motywację do przeprowadzanie szczegółowych badań termoelektrycznych wraz z analizą mikrostrukturalną $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. W tym celu przygotowano w podobnych warunkach sześć próbek $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, które następnie zostały poddane analizie strukturalnej (XRD) i mikrostrukturalnej (SEM, TOF-SIMS) oraz pomierzono ich parametry termoelektryczne.

8.2. Opis rezultatów

Wyniki pomiarów XRD wykazały obecność faz obcych CeSb i CeCuSb_2 w badanych próbkach, a ich zawartości wahały się od kilku to kilkunastu procent. Niektóre próbki zawierały tylko jedną z wymienionych faz, nie otrzymano jednak jednofazowej próbki $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. Wydzielania zidentyfikowano również metodą mikroskopii elektronowej i spektrometrii jonów wtórnych. Obce fazy widoczne były jako wyizolowane fragmenty w otoczeniu fazy $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. Na zdjęciach SEM, oprócz CeSb i CeCuSb_2 znaleziono również małe wydzielania czystej miedzi. Poza wydzielaniami, zaobserwowano również obecność licznych defektów mikrostrukturalnych w postaci dziur i pęknięć, które najpewniej są wynikiem naprężeń powstających podczas topienia i chłodzenia w łuku elektrycznym, jak również efektem szybkiego parowania antymonu w procesie topienia. Analiza TOF-SIMS ujawniła dodatkowo, że wokół utworzonych dziur występuje podwyższona koncentracja miedzi. Przypadkowy rozkład i ilość defektów powoduje różnice w przewodnictwie cieplnym poszczególnych próbek, z wahaniami wartości w zakresie $1.3 - 2 \text{ W}/\text{K m}$.

Termosiła w badanych próbkach zmieniała się w zakresie $38 - 73 \mu V/K$. Jest to najprawdopodobniej efekt obecności faz obcych, ponieważ zarówno $CeCuSb_2$ (wykonaliśmy pomiary własne) jak i $CeSb$ [104] charakteryzują się współczynnikiem Seebecka o wartości mniejszej niż $10 \mu V/K$. Wykonaliśmy symulację wypadkowej termosiły w przypadku wymieszania materiałów o różnych wartościach S , która dobrze przybliżyła pomiar zanieczyszczonych próbek. Wykazano, że najsilniej czułym parametrem na niejednorodności składu jest opór elektryczny. Jego zachowanie w niskich temperaturach (kształt i położenie obserwowanego maksimum) i wartość znacznie odbiegały od siebie dla różnych próbek. W tym przypadku, oprócz obecności wydzielen, przyczyną rozbieżności może być również niestechiometria spowodowana ubytkiem antymonu w procesie topienia, jak w związku $Ce_3Au_3Sb_4$ [105].

Próbka o najlepszych parametrach termoelektrycznych posiada współczynnik $ZT \approx 0.14$. W poniższym artykule zasugerowano, że rezultat ten może być konsekwencją pewnej optymalnej kombinacji defektów (strukturalnych i chemicznych), które mogą wzmacniać obserwowany efekt termoelektryczny. Sugerujemy tu, że głównymi przyczynami są obniżenie przewodnictwa elektrycznego w związku z obecnością drobnych wydzielen miedzi i zaburzenie przewodnictwa cieplnego przez wytworzone defekty w materiale. Z kolei zawartość faz obcych najprawdopodobniej jest odwrotnie proporcjonalna do zmierzonej termosiły. Nie zaobserwowano w tej kwestii jednoznacznej korelacji pomiędzy jakością próbki (ocenioną za pośrednictwem badań XRD), a zmierzoną wartością S . Brak korelacji jest związany z faktem, że pomiar XRD jest pomiarem małego fragmentu próbki, natomiast mierzona wartość termosiły jest uśredniona po znacznie większej objętości materiału.

8.3. Prezentacja artykułu wraz z oświadczeniami współautorów

A5 – P. Witas, J. Goraus, P. Zajdel, K. Balin, J. Koperski, J. Lełątko, A. Ślebarski, *Impact of microstructure on the thermoelectric properties of the ternary compound $Ce_3Cu_3Sb_4$* , MATERIALS CHARACTERIZATION 123, 256 (2016)

Impact Factor czasopisma: **2.383**

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma: **40 pkt**

DOI: **10.1016/j.matchar.2016.11.031**

Mój udział w poniżej załączonym artykule polegał na przygotowaniu próbek, wykonaniu pomiarów termoelektrycznych, analizie danych XRD, opracowaniu i interpretacji wszystkich wyników oraz przygotowaniu manuskryptu. Wkład pozostałych współautorów, w formie oświadczeń, zamieszczono na końcu artykułu.



Impact of microstructure on the thermoelectric properties of the ternary compound $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$



Piotr Witas^{a,*}, Jerzy Goraus^a, Paweł Zajdel^a, Katarzyna Balin^a, Janusz Koperski^a, Józef Lelątko^b, Andrzej Ślebarski^a

^aInstitute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, Katowice 40-007, Poland

^bInstitute of Materials Science, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 1a, Chorzów 41-500, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 August 2016

Received in revised form 14 November 2016

Accepted 21 November 2016

Available online 24 November 2016

Keywords:

Thermoelectric materials

Kondo system

Rare earths alloys

Ternary compounds

ABSTRACT

We present detailed structural and thermoelectric studies of the ternary compound $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. This material is of interest due to previously reported considerable thermopower above room temperature ($\sim 100 \mu\text{V/K}$) and low thermal conductivity (2 W/(m K)). Here, we present detailed studies concerning microstructural and thermoelectric data, their variation across the samples and possible explanations for the observed behaviour. We have used X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) for microstructural analysis. The thermoelectric properties were examined using a physical property measurement system (PPMS). We analyse the impact of the sample quality on the thermoelectric properties. The most unstable parameter is the material resistivity which varies between 1.5 and 15 $\text{m}\Omega \text{ cm}$ at room temperature. The properties variability is mainly due to structural defects caused by stresses during material preparation and also due to formation of foreign phases CeCuSb_2 and CeSb . The figure of merit ZT is also strongly dependent on the quality of the sample. The largest value $ZT \approx 0.15$ at 400 K is determined for the almost stoichiometric sample with small amounts of a impurity phases.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

For many years, there has been a significant scientific interest in searching for new thermoelectric materials, since they can generate electricity from waste heat or be used as Peltier coolers. The efficiency of the thermoelectric material depends on transport coefficients through the figure of merit $ZT = S^2 T / (\kappa_e + \kappa_l) \rho$, where S is the Seebeck coefficient (thermopower), κ_e and κ_l denote electronic and lattice contributions to thermal conductivity respectively and ρ is the resistivity of a material. It was predicted that good thermoelectric materials should be characterized with a sharp delta-like feature in the density of states (DOS) at the Fermi level [1]. This property is typical for semiconductors with narrow bandgap and high DOS at the edge of the band. Together with high charge mobility and as low κ_l as possible, it may result in significant figure of merit [2]. The vast number of different types of materials are considered in this context. One of them are complex materials based on rare earth elements (e.g. Ce and Yb) [3–5], where strong interactions of f-electrons

with the conduction band may lead to the formation of optimal electronic structure at the Fermi level. Narrow energy gap separating sharp DOS peak manifests itself in systems with network of Ce, Yb, Sm or U atoms (periodic Kondo lattices), which belong to the group of Kondo insulators [6,7]. It results in high thermopower S (Seebeck coefficient), since it is proportional to the gradient of DOS at the Fermi level, $dN(E_F)/dE$. However, the value of $dN(E_F)/dE$ is highly sensitive to the location of the peak in DOS, hence it is difficult to tune the Fermi level into optimal region. In these type of materials Seebeck coefficient can reach values of the order of $100 \mu\text{V/K}$ and higher [8]. Depending on whether dominant carriers are holes or electrons Seebeck coefficient may be either positive or negative. Cerium systems mostly exhibit positive thermopower, while in most of ytterbium compounds S is negative [9,10]. It is worth to note that in many ternary and more complex compounds (also containing rare-earth elements) the thermal conductivity is intrinsically reduced due to enhanced scattering of heat-carrying phonons on less ordered atoms [11].

In this paper we investigate the Ce-based intermetallic compound $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. This material is isostructural to the well known Kondo insulator, $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Bi}_4$ (cubic $I\bar{4}3d$ system) and it is attractive in terms of its promising thermoelectric properties. $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ was reported to be the first Ce-based semiconducting ferromagnet [12].

* Corresponding author at: Institute of Physics, Uniwersytecka 4, Katowice 40-007, Poland.

E-mail address: pwitas@us.edu.pl (P. Witas).

Further studies, however, revealed semimetallic character in this compound with canted antiferromagnetism [13,14]. Our recent DFT calculations showed that $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ system is on the edge of metallicity and semiconductivity [15], when Cu is partially replaced by Ni. Therefore, $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ and its alloys belong to a group of materials which may have substantial power factors $\text{PF} = S^2\sigma$ [16]. Our experimental studies revealed that for a doping of 8% Ni, electrical resistivity of the material decreases strongly, while its other thermoelectric parameters do not deteriorate significantly. This results in an increase of the ZT parameter from 0.1 to about 0.3 at 380 K. Two other features of this material makes it interesting in terms of high temperature thermoelectrics; first, its resistivity is constant above 300 K along with linearly increasing thermopower, second, low thermal conductivity (sample dependent but generally lower than 2 W/(m K)) is comparable with that of the well known thermoelectric system, Bi_2Te_3 [2]. These properties encourages further studies on doping (power factor optimization) and nanostructurization (reduction of thermal conductivity) of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. In order to resolve inconsistencies for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ (especially in terms of its resistivity and thermopower) presented in previous reports [12,13,17–20] we have also performed more detailed structural studies.

2. Material and Methods

2.1. Preparation of Polycrystalline Samples

Six polycrystalline $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ samples labelled S1–S6 have been prepared by standard arc melting of constituent elements ($\geq 99.9\%$ purity). Due to high Sb volatility, 5% excess of Sb was used to obtain proper stoichiometry after the melting process. Melting was conducted on a copper hearth under a neutral argon atmosphere with aluminium as an oxygen getter. Melted samples were then sealed in quartz tubes under vacuum and annealed for 3 weeks at 600°C (samples S1, S4–6) and for 2 weeks at 870°C (samples S2, S3). Different annealing temperatures were used to check the effects on the quality of the obtained polycrystalline samples. Additionally, we prepared one sample of CeCuSb_2 (tetragonal P4/nmm system) to measure its thermopower and examine its impurities influence on thermopower of the primary $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. To our knowledge, so far there have been no reports on thermopower in CeCuSb_2 compound. From each sample, a piece was cut off with a diamond saw, ground to a powder and then measured on a PANalytical PW1030 diffractometer, using a nickel-filtered $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ source, operating at 30 kV/30 mA. The diffractogram was collected in a step mode, with 0.02° step in the angular range of 7° – 135° . Rietveld refinement [21] was carried out using the XPERT High Score Plus software.

After preparation all samples were kept in vacuum containers to avoid oxidation.

2.2. Preparation of Metallographic Sections

For further chemical and structural microanalysis, metallographic sections were prepared. Firstly the samples were embedded in phenolic hot mounting resin with carbon filler, and then polished using a METCON manual polisher and SiC papers of varying grits down to 2000. Subsequently, the resin was polished on a polishing wheel with diamond suspensions of $6 \mu\text{m}$ and $1 \mu\text{m}$ to achieve a mirror-like surface. Finally, samples were cleaned with acetone.

2.3. Microstructural Analysis

SEM images were taken using a high-performance JEOL JSM-6480LV instrument at an acceleration voltage of 20 kV and magnifications of $200\times$ and $1500\times$. An additional images were taken, together with EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) analysis using the JEOL JSM-5410 apparatus. This allowed us to determine the

average atomic composition of the individual samples, as well as the composition of locally present impurities within the material.

The qualitative chemical composition of individual samples was tested with the ToF-SIMS method using a TOF.SIMS 5 (ION-TOF GmbH, Munster, Germany) reflection-type spectrometer equipped with a bismuth liquid metal ion gun. The experiment was performed both in spectroscopy and fast imaging modes. Primarily the samples surface was cleaned in the measurement chamber with Bi ions in order to remove surface contamination. In spectroscopy mode the data was collected from $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ area at ion current 1 pA, and in fast imaging mode from area $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ at 0.1 pA.

2.4. Thermoelectric Measurements

Thermal conductance and thermopower have been measured using a physical property measurement system (PPMS) with Thermal Transport option and a two contact measurement method. The contacts were made with two-component silver epoxy EPO-TEK H20E conductive glue. In order to verify the accuracy of the two contact set-up, one measurement was performed in both, the two contact and four contact option. The resulted difference was not greater than 10%. Directly from measurement we found the thermal conductivity T-dependence to rise as T^3 , which is due to loss of heat by thermal radiation of samples (see Ref. [22]). Thus we subtract this additional contribution to obtain actual $\kappa(T)$ as it is shown in Fig. 1. The resistivity measurement was conducted with the AC transport option in four contact mode with gold wires contacts.

3. Results and Discussion

3.1. XRD Data

It has been reported previously [12,19,20], that it is very hard or impossible to make single phase $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. Close inspection of our data demonstrate that each of our samples contained CeCuSb_2 and/or CeSb (cubic $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ system). However, we chose six samples with different contents of these impurities to study their impact on the thermoelectric properties of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. The XRD patterns of all samples are shown in Fig. 2 with inscribed impurity percentages yielded from pattern refinement.

The agreement factors of the refinements are presented in Table 1 (there is also presented result for CeCuSb_2 sample). The best quality sample S1 had a comparatively low amount (wt. 5%) of the CeSb phase. Next samples were numbered by decreasing purity. The worst sample S6 had small amount of CeSb and large amount of CeCuSb_2 ,

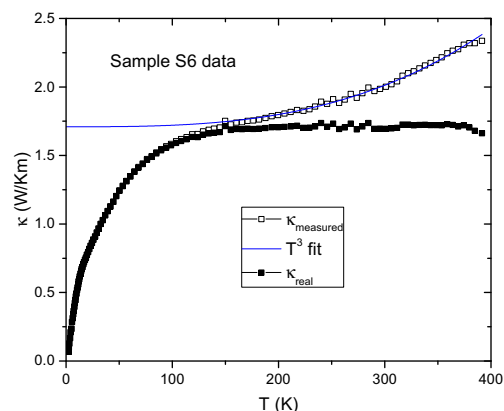


Fig. 1. Thermal conductivity of S6 with subtracted radiation (αT^3) contribution to κ .

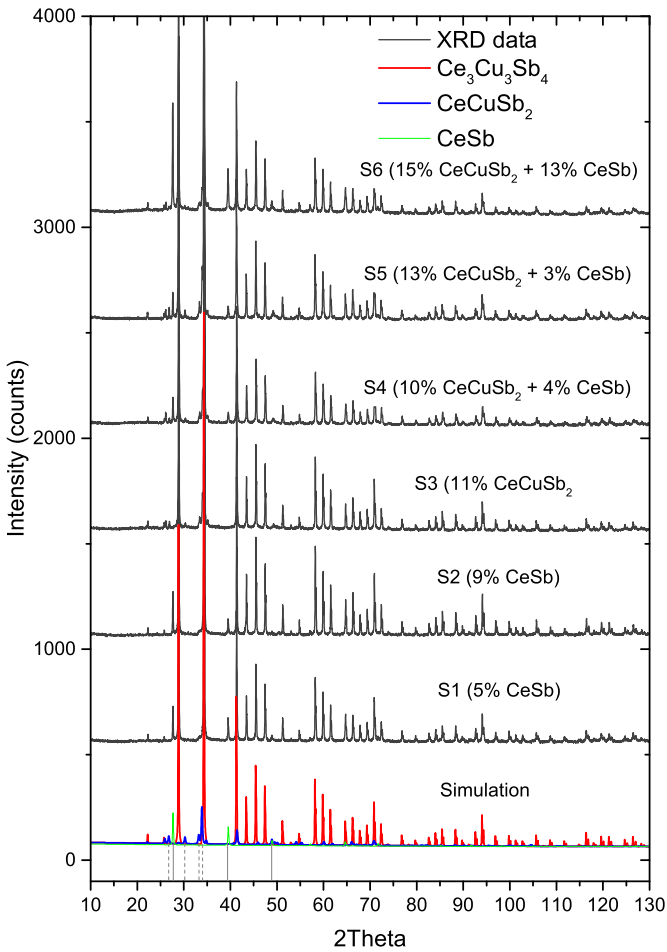


Fig. 2. XRD patterns collected for the individual samples with inscribed weight fractions (%) of individual phases. At the bottom of the graph simulated patterns of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, CeCuSb_2 (XRD lines are indicated by the dashed lines) and CeSb (solid lines) are plotted respectively.

3% and 13% respectively. It is interesting to note that some samples were obtained with only CeSb or CeCuSb_2 present, what suggests it should yet be possible to obtain a pure $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ phase. The X-ray diffraction lines visible in the XRD patterns (Fig. 2) between 25° and 35° are attributable to the CeCuSb_2 secondary phase, in contrast to a previous report which suggests that those peaks arise as a result of a tetragonal distortion and/or the presence of antimony oxide impurities [12].

Table 1
XRD profile parameters of the studied samples. The lattice parameter a and R_{Bragg} factor are given for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4/\text{CeCuSb}_2$ phase.

| Sample | a (Å) | R-factors (%) | | |
|-------------------|-----------------|--------------------|-------|----------|
| | | R_{Bragg} | R_p | R_{wp} |
| S1 | 9.75891(4) | 3.04 | 5.97 | 7.42 |
| S2 | 9.75736(4) | 3.93 | 5.79 | 7.63 |
| S3 | 9.75986(5) | 3.02 | 5.51 | 7.11 |
| S4 | 9.75339(5) | 2.88 | 5.09 | 6.54 |
| S5 | 9.75706(6) | 2.19 | 4.83 | 6.15 |
| S6 | 9.75739(8) | 2.57 | 5.69 | 7.12 |
| CeCuSb_2 | $a=b=4.3446(2)$ | 3.58 | 5.60 | 8.99 |
| | $c=10.2223(5)$ | | | |

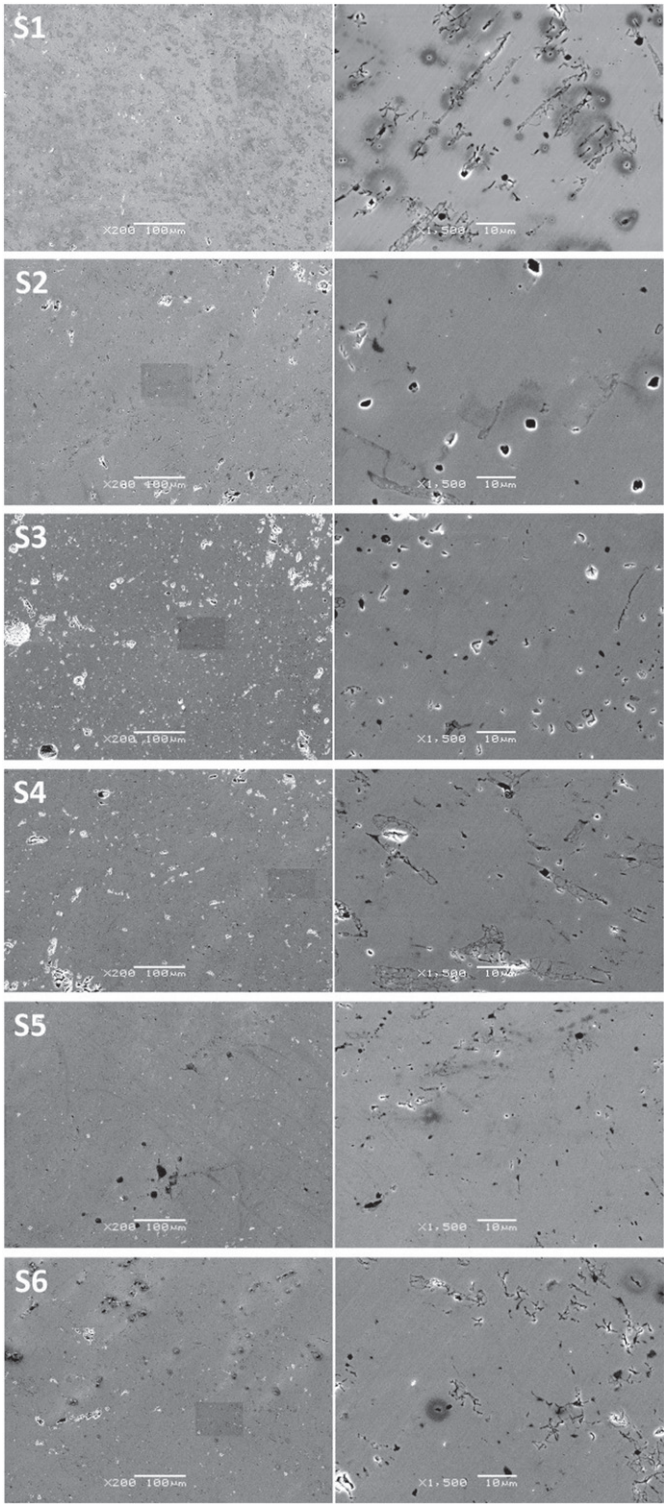


Fig. 3. SEM images for different samples at 200 \times (left column) and 1500 \times (right column) magnifications.

3.2. Microstructure of Samples

The SEM images shown in Fig. 3 present the morphology of the individual samples. The images are strongly dependent on the area chosen within particular samples. Some scratches visible on the surface of the samples are caused by the fragility of the material and the polishing process. All samples contain small cavities about 1–5 μm

of diameter, which emerged during formation of the material in the electric arc. Locally, there appear to be some larger fractures that are caused by extreme stress during the arc-melting process. In arc furnace it is difficult to control parameters like heating/cooling rate or maximal temperature which lead to different sample properties even for the same nominal composition. On the studied surface there were some dark envelopes (clearly visible in the image obtained for sample S1) that contained an amount of oxidised impurities deposited during melting process. These features are inherent and hard to avoid within the used method of material preparation. Thus it is impossible to maintain exactly the same microstructure within individual samples. Some fluctuations of size and amount of indicated defects is unavoidable.

To examine the impurities embedded in the material, we have done EDS analysis of different areas. We chose points, where changes in the brightness in the backscattered electron images were visible indicating changes in composition. An arrow indicates these selected points in Fig. 4. Within the analysed area we have found three types of isolated impurities, in relation to the main $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ phase. Namely CeCuSb_2 and CeSb , recognized also in XRD patterns, as well as a copper impurity (not seen in X-ray analysis). The obtained atomic concentrations of the impurity phases are listed in Table 2. The identified impurity phases are almost stoichiometric, what suggests that the impurities are not diluted in the primary material, but that they preferentially exist as isolated fragments. Beyond impurities, the sample composition was found to be homogeneous (within the error of EDS measurement), i.e. the averaged results over $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ fields are of desired 3:3:4 stoichiometry along with point results (points 1 and 8 in Table 2). However, some small off-stoichiometry of antimony may be present due to its strong volatility causing exact composition to be challenging to achieve.

Fig. 5 shows images from TOF-SIMS spectroscopy, which display a qualitative distribution of Ce, Cu and Sb elements within $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ area. Since the technique is highly surface sensitive (data is collected from just several atomic layers), the method says nothing about average sample composition and its fluctuations in a quantitative manner. However, it shows some features related to the homogeneity of the samples. In particular there is visibly an increased copper deposition around the pores (images taken from samples S1 and S2) in regions where the surface is highly porous. It is a surprising observation, since the most volatile element is antimony, and thus we would rather expect it to deposit inside the voids formed during Sb boiling (temperature in the electric arc reaches 2000–3000 °C, while the boiling point of Sb is 630 °C). On the images taken from samples S4 and S6, there are some expulsions with high copper concentration. Analysis also shows areas with a foreign phase consisting of all three elements (dark blue regions, particularly evident in S1, S4 and also noticeable in other images). It is also noticeable that the images of samples S3, S5 and S6 show relatively uniform surfaces with less defects. It is clear, that the results from TOF-SIMS analysis are consistent with the SEM studies.

3.3. Thermoelectric Properties

3.3.1. Thermal Conductivity

Fig. 6 shows thermal conductivity κ as a function of temperature. The shapes of all curves are similar. Their values are also rather similar for almost all samples. Some variations within the range of 1.5–2 W/(m K) are caused by uncertainty in the estimation of the samples dimensions and the non-uniformity of material microstructure. Sample S2 is an exception with significantly low $\kappa \approx 1.25 \text{ W/(m K)}$. It was found to be the most porous, thus the decreased thermal conductivity is probably a result of strong phonon scattering on the defects. In Fig. 6 the dashed line shows the calculated minimal thermal conductivity Λ_{\min} given by the formula proposed in Ref. [23]

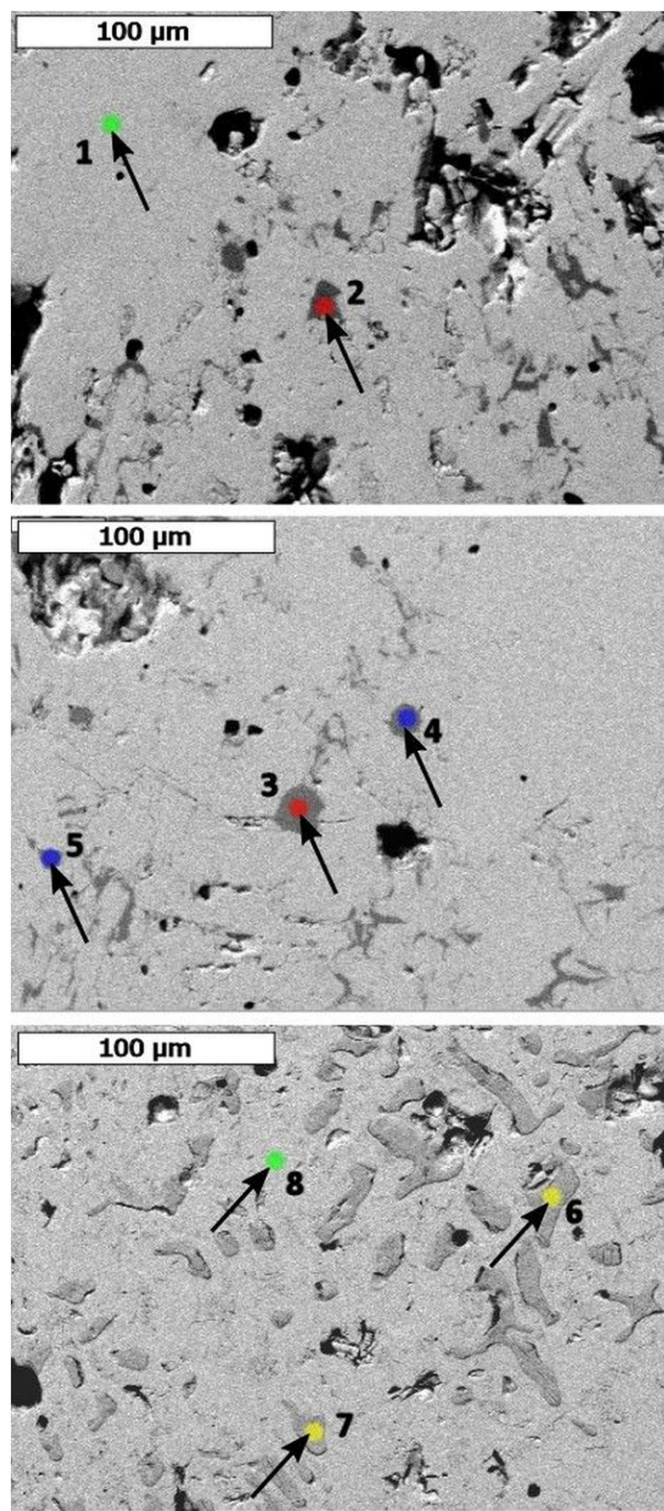


Fig. 4. SEM images of the surface of sample S6. Additional phases are marked by the arrows (see text). The corresponding atomic concentrations are listed in Table 2.

and based on the Einstein thermal conductivity model for amorphous solids. The expression is given by

$$\Lambda_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_i v_i \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1)$$

where v_i are the speeds of sound in three directions and

$$\Theta_i = v_i \left(\frac{h}{k_B} \right) (6\pi^2 n)^{1/3} \quad (2)$$

is the cutoff frequency for each polarization, while n is the atomic density. The speed of sound was calculated using the relation $v = \sqrt{B/\rho}$ where B is bulk modulus (its value was calculated in [15]) and ρ denotes density. We assumed all sound modes v_i to be equal. Λ_{min} describes thermal transport in the limit of highly disordered (i.e. amorphous) materials. Our estimation of Λ_{min} shows that it is possible to lower the thermal conductivity below 1 W/(m K). Atomic disorder may be induced by substitution of other atoms at different atomic position in the unit cell, or by the introduction of structural defects.

3.3.2. Electrical Resistivity

The electrical resistivity, ρ , is the most variable parameter since it is dependent on the sample quality, as shown in Fig. 7. There are strong differences both in absolute value (it varies between 15 mΩcm and 1.5 mΩcm above room temperature) and in the ρ vs T low temperature behaviour. The resistivity of samples S1, S3 and S6 are significantly higher than those of the other samples, which can be related to strong electron scattering process on structural defects, that firmly increase the residual resistance. Apart from impurities, there exist some larger cracks inside the material (as seen

Table 2

Table of atomic concentrations measured in different areas designated on the Fig. 4. The atomic concentrations were calculated taking into account only main Ce, Cu and Sb elements.

| Area | Concentration (%) | | | Phase |
|------|-------------------|-------|-------|---|
| | Ce | Cu | Sb | |
| 1 | 29.78 | 29.10 | 41.11 | Ce ₃ Cu ₃ Sb ₄ |
| 2 | 0.36 | 98.89 | 0.75 | Cu |
| 3 | 0.41 | 98.46 | 1.13 | Cu |
| 4 | 24.02 | 26.13 | 49.85 | CeCuSb ₂ |
| 5 | 25.67 | 24.11 | 50.22 | CeCuSb ₂ |
| 6 | 46.18 | 6.72 | 47.10 | CeSb |
| 7 | 46.45 | 5.00 | 48.55 | CeSb |
| 8 | 29.25 | 29.20 | 41.55 | Ce ₃ Cu ₃ Sb ₄ |

by SEM) that also may affect accessible cross-section for current conduction. On the other hand, the copper expulsions may also be a feature that favourably enhance electrical conductivity (especially in sample S2). The variations of ρ may also emerge due to even subtle Sb off-stoichiometry (a radical change of resistivity has been reported for the similar compound, Ce₃Au₃Sb₄, with Sb deficiency [24]).

In the inset to Fig. 7 we show the temperature dependence of the electrical resistivity $\rho(T)$ normalized to the $\rho(T = 300 \text{ K})$ for various samples. The resistivity curves for samples S1–S6 exhibit an activated behaviour down to ~10 K resulting from semiconductivity or

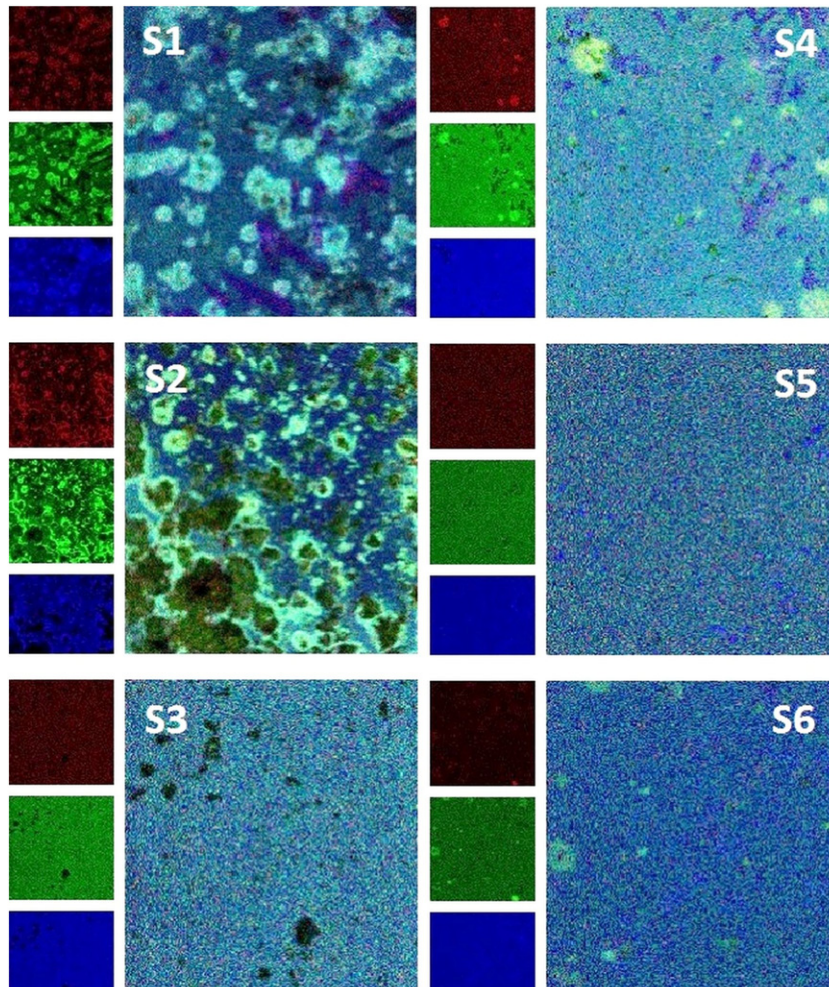


Fig. 5. TOF-SIMS images. The small images in the columns show the partial maps for Sb, Cu, and Ce ions counts respectively. They are merged and presented on the larger images.

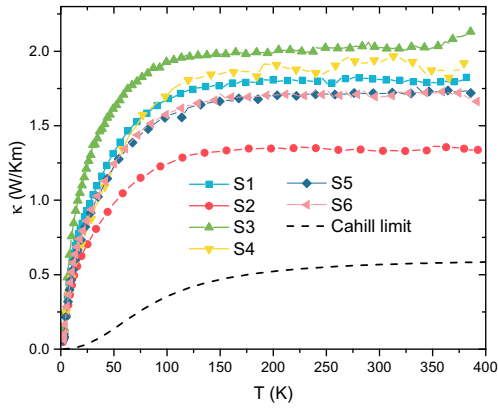


Fig. 6. Thermal conductivity vs temperature. The dashed line represents the calculated Cahill limit to thermal conductivity.

semimetallicity of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. Moreover, the observed maximum of ρ at ~ 10 K is characteristic for materials with a lattice of magnetic ions, known as Kondo lattice systems [25]. However, the shape of the peak is strongly disturbed for most of the samples, due to the presence of other phases.

3.3.3. Thermopower and Figure of Merit

The thermopower measured for $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ and CeCuSb_2 samples are presented in Fig. 8. In all main-phase samples, the $S(T)$ curves are similar and typical for Kondo lattice systems. They can be classified as c-type among Ce-based compounds as described in Refs. [26,27]. In Fig. 8 the $S(T)$ shows a low-T peak at ~ 20 K, a local minimum at ~ 50 K, and for $T > 50$ K an almost linear increase of the S -value with increasing T . However, the absolute value is strongly sample-dependent and varies from $54 \mu\text{V/K}$ (sample S4) to $100 \mu\text{V/K}$ (samples S1 and S6) at the highest accessible temperature of 390 K. There are two main reasons for these discrepancies. The first one is the amount of impurities. The thermopower of CeCuSb_2 is significantly lower in the high-T region than that of the pristine $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ phase. We have studied the impact of impurities in a variant of the parallel resistor model, assuming that the sample is composed of material A ($\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$) with resistivity ρ_A and thermopower S_A , and material B (CeCuSb_2 impurity) with resistivity ρ_B and thermopower S_B , respectively. We then calculated the effective voltage S and effective resistivity ρ for a system with a random occupation of $n\%$ of A and $(100-n)\%$ of B. We assumed a layered structure, as shown in Fig. 9. Such a model is justified since it was

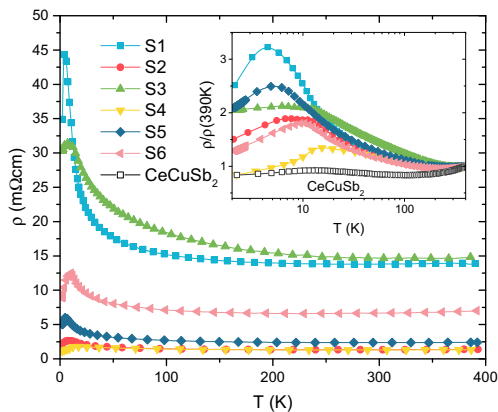


Fig. 7. Resistivity data. In the inset, data is rescaled with respect to resistivity value at 390 K. Inset plots are presented in $\log(T)$ scale together with additional plot of the CeCuSb_2 resistivity.

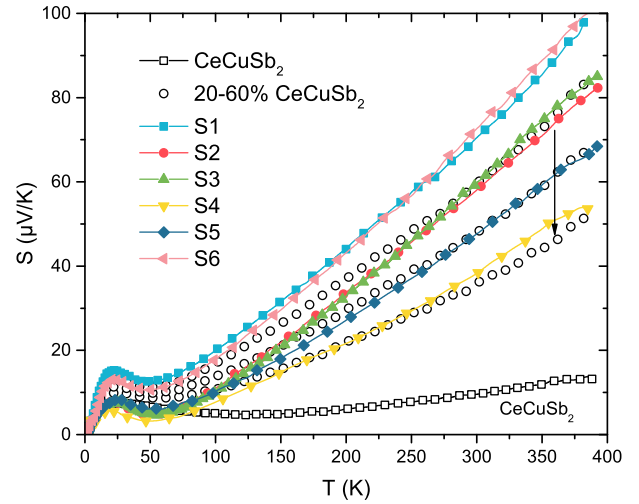


Fig. 8. Thermopower vs temperature for S1–6 samples and CeCuSb_2 sample. The lines represent thermopower of simulated mixture containing A and B-type elements (calculated for the circuit described in Fig. 9). The arrow shows increasing CeCuSb_2 content of 20%, 40% and 60%.

found that the impurities are isolated within the microstructure. In this case the A and B materials have been mixed with 20%, 40% and 60% of B content, respectively. The estimated $S(T)$ curves are shown (circles) in Fig. 8. They represent an intermediate behaviour between $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ and CeCuSb_2 materials and they are roughly comparable with experimental data for the impure $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ samples. The amounts of the impurity are probably highly overestimated taking into account the XRD results. The presented model is only an attempt to describe the thermopower of investigated samples and

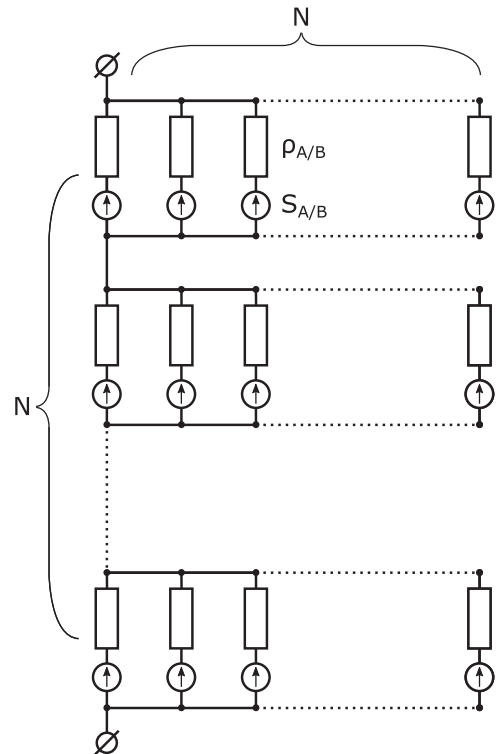


Fig. 9. The circuit including matrix of elements of types A and B consisting of thermopower S and resistor ρ . In our case $N = 10$.

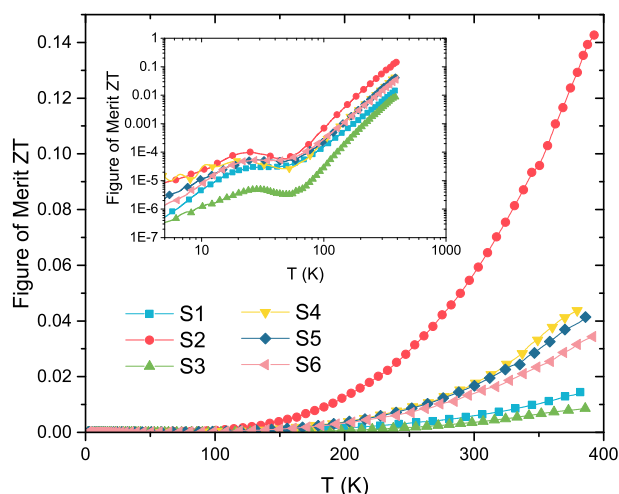


Fig. 10. Temperature dependence of ZT. The inset shows the same data on a logarithmic scale.

it does so in qualitative manner, however it is not reliable quantitatively. It should be noted that in the samples there are also embedded copper impurities with negligible thermopower and high electrical conductivity, as well as a CeSb expulsion phase. Thus, an additional decrease of thermopower of the whole system in comparison with just the $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ and CeCuSb_2 mixture is observed. The measurement of thermopower averages the resulting value over the whole sample, while in contrast, XRD and SEM only locally reflect material quality and composition. Therefore we conclude that the pure $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ phase is characterized by high thermopower and well-shaped Kondo-like maximum in resistivity at low temperatures. The impurities disturb these features. Certainly, there is also a second factor, that may influence thermopower. Namely, some change of electronic structure near the Fermi level due to slight off-stoichiometry of antimony in these materials.

The resulting *figure of merit* of individual samples is presented in Fig. 10. It reveals that the best sample S2 has $ZT = 0.14$ at 390 K, which is an order of magnitude greater than the ZT of the strongly defected sample, S3. In fact, only the sample S2 exhibits a reasonable ZT due to the low resistivity value, small thermal conductivity and relatively high thermopower. For other samples the *figure of merit* does not exceed 0.05. The large dynamic of the values is mainly driven by significant reduction of electrical conductivity in some of samples.

4. Conclusions

We show strong variability of the thermoelectric parameters within a number of prepared $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ samples. The summary of obtained results at room temperature is presented in the Table 3.

Table 3

The summary of thermopower, electrical resistivity, thermal conductivity and ZT values at room temperature.

| Sample | S ($\mu\text{V/K}$) | ρ ($\text{m}\Omega\text{ cm}$) | κ (W/m K) | ZT ($\times 10^{-2}$) |
|-------------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| S1 | 70 | 13.80 | 1.8 | 0.59 |
| S2 | 58 | 1.34 | 1.3 | 5.79 |
| S3 | 60 | 14.70 | 2.0 | 0.37 |
| S4 | 38 | 1.31 | 1.9 | 1.74 |
| S5 | 48 | 2.37 | 1.7 | 1.72 |
| S6 | 73 | 6.69 | 1.7 | 1.41 |
| CeCuSb_2 | 10 | 2.20 | 6.0 | 0.02 |

There are various sources of these inconsistencies. The most important reason is the formation of isolated impurity phases, CeCuSb_2 , CeSb and pure Cu that reduce the thermopower of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. Radical degradation of the ZT parameter is caused by a strong increase of the resistivity in most samples due to large-scale fractures formation within the material, due to the extreme stresses experienced during formation in the electric arc. In contrast, embedded impurities and small voids, which can be considered as micro-defects, may have a favourable impact on the material properties by decreasing the thermal conductivity. Also, some amount of copper impurity may be a factor that enhances the ZT through decreasing electrical resistivity of the material. The low-T $\rho(T)$ data show a variety of behaviours, from Kondo-like behaviour to its disturbed variants. This may be related both to the embedded impurities and slight off-stoichiometry of the samples. The best ZT value is 0.14 at a temperature of 390 K, and we conclude that it is an outcome of the most optimal combination of structural factors (i. e. amount of impurities, and porosity of the material). Since the thermopower is still increasing together with stable resistivity and thermal conductivity, it encourages further studies at higher temperatures. Previously reported increase of ZT, when $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ is doped with Ni atoms, also supports $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ is a good base for chemical modifications. However, the structure of the investigated samples has to be thoroughly controlled.

Acknowledgments

The research was supported by the National Science Centre (NCN) on the basis of Agreement No. UMO-2015/17/N/ST3/02361. J. G. and A. Ś. thank the NCN for financial support on the basis of Decision No. DEC-2012/07/B/ST3/03027.

References

- [1] G.D. Mahan, J.O. Sofo, The best thermoelectric, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 93 (1996) 7436–7439.
- [2] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105–114.
- [3] G.D. Mahan, Rare earth thermoelectrics, *Proceedings of the 16th International Conference on Thermoelectrics, Dresden, 1997* (IEEE, Piscataway, NJ, IEEE Cat. No. 97TH8291) pp. 21–27.
- [4] T. Takabatake, T. Sasakawa, J. Kitagawa, T. Suemitsu, Y. Echizen, et al. Thermoelectric properties of Ce-based Kondo semimetals and semiconductors, *Phys. B Condens. Matter* 328 (2003) 53–57.
- [5] V.N. Nikiforov, V.Y. Irkhin, A.V. Morozkin, Thermoelectricity in ternary rare-earth systems, in: R. Egger, D. Matrasulov, K. Rakhimov (Eds.), *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.*, Springer, Netherlands, Dordrecht, 2013, pp. 235–242.
- [6] P. Coleman, Heavy fermions: electrons at the edge of magnetism, in: S. Parkin, H. Kronmüller (Eds.), *Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.*, John Wiley and Sons, 2007, pp. 95–148.
- [7] J. Spalek, A. Ślebarski, J. Goraus, L. Spalek, K. Tomala, A. Zarzycki, A. Hackemer, From Kondo semiconductor to a singular non-Fermi liquid via a quantum critical point: the case of $\text{CeRhSb}_{1-x}\text{Sn}_x$, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 155112.
- [8] T.M. Tritt, M.A. Subramanian, Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view, *MRS Bull.* 31 (2006) 188–198.
- [9] S. Paschen, Thermoelectric aspects of strongly correlated electron systems, in: D.M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Taylor and Francis Group, Boca Raton, 1995, pp. 15–15–20.
- [10] T. Saso, K. Urasaki, Thermoelectric power of Kondo insulators, *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 1475–1478.
- [11] T.M. Tritt, Thermoelectric materials: principles, structure, properties, and applications, *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, 2002, pp. 1–11.
- [12] S. Patil, Z. Hossain, P.L. Paulose, R. Nagarajan, L.C. Gupta, C. Godart, $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$: the first Ce-based semiconducting ferromagnet, *Solid State Commun.* 99 (1996) 419–422.
- [13] P. Wachter, L. Degiorgi, G. Wetzel, H. Schwer, $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$: A semimetal with a spontaneous magnetic moment, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 9518–9524.
- [14] T. Herrmannsdörfer, P. Fischer, P. Wachter, G. Wetzel, K. Mattenberger, Neutron diffraction investigation of magnetic ordering in $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, *Solid State Commun.* 112 (1999) 135–138.
- [15] J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, L. Kalinowski, Semiconducting behaviour of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ revisited, *J. Alloys Compd.* 654 (2016) 410–418.
- [16] J.-C. Zheng, Recent advances on thermoelectric materials, *Front. Phys. China* 3 (2011) 12.

- [17] P.L. Paulose, S. Patil, Magnetoresistance of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$: ferromagnetic semiconductor, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 5777.
- [18] K. Fess, W. Kaefer, C. Thurner, K. Friemelt, C. Kloc, E. Bucher, Magnetic and thermoelectric properties of $\text{R}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Er}$), *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2568.
- [19] C.D.W. Jones, K.A. Regan, F.J. DiSalvo, $\text{Ce}_3\text{Cu}_x\text{Pt}_{3-x}\text{Sb}_4$: modifying the properties of a Kondo insulator by substitutional doping, *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 5282–5286.
- [20] R. Skolozdra, M. Baran, A. Horyn, A. Szewczyk, Y. Gorelenko, H. Szymczak, R. Szymczak, Magnetic and transport properties of $\text{R}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ compounds ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{and Sm}$), *Acta Phys. Pol. A.* 102 (2002) 429–435.
- [21] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65–71.
- [22] J. Sebek, E. Santava, Influence of the sample mounting on thermal conductance measurements using PPMS TTO option, *J. Phys. Conf. Ser.* 150 (2009) 012044.
- [23] D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 6131–6140. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6131>.
- [24] S. Broderick, V. Vescoli, B. Buschinger, W. Guth, O. Trovarelli, M. Weiden, L. Degiorgi, C. Geibel, F. Steglich, The zero-gap $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Sb}_{4-x}$ system: a transport, thermodynamic and optical study, *Solid State Commun.* 108 (1998) 463–467.
- [25] M. Lavagna, C. Lacroix, M. Cyrot, Resistivity of the Kondo lattice, *J. Phys. F: Met. Phys.* 12 (1982) 745.
- [26] P. Link, D. Jaccard, P. Lejay, The thermoelectric power of CePd_2Si_2 and CeCu_2Ge_2 at very high pressure, *Phys. B Condens. Matter.* 225 (1996) 207–213.
- [27] V. Zlatić, B. Horvatić, Thermoelectric power of cerium and ytterbium intermetallics, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 104432.

dr hab. Jerzy Goraus

Katowice 27.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ciała Stałego

ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

P. Witas, J. Goraus, P. Zajdel, K. Balin, J. Koperski, J. Lełątko, A. Ślebarski, *Impact of microstructure on the thermoelectric properties of the ternary compound $Ce_3Cu_3Sb_4$* , Materials Characterization 123, 256 (2016)

mój udział polegał na nadzorowaniu przeprowadzonych analiz, propozycji modelu termosity i oporu opartego o układ rezystorów, dyskusji otrzymanych wyników oraz korekcji manuskryptu.



.....

Podpis

dr hab. Paweł Zajdel

Katowice 18.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Krysztalów

ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

P. Witas, J. Goraus, P. Zajdel, K. Balin, J. Koperski, J. Lełątko, A. Ślebarski, *Impact of microstructure on the thermoelectric properties of the ternary compound $Ce_3Cu_3Sb_4$* , Materials Characterization 123, 256 (2016)

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów i dyskusji wyników dyfrakcji rentgenowskiej.

.....Paweł Zajdel.....

Podpis

dr Katarzyna Balin
Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Zakład Fizyki Ciała Stałego
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

Katowice 18.04.2017

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

P. Witas, J. Goraus, P. Zajdel, K. Balin, J. Koperski, J. Lełątko, A. Ślebarski, *Impact of microstructure on the thermoelectric properties of the ternary compound $Ce_3Cu_3Sb_4$* , Materials Characterization 123, 256 (2016)

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów i dyskusji wyników spektrometrii TOF-SIMS.

Katarzyna Balin

Podpis

mgr Janusz Koperski

Katowice 18.04.2017

Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zakład Fizyki Ferroelektryków

ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

P. Witas, J. Goraus, P. Zajdel, K. Balin, J. Koperski, J. Lełątko, A. Ślebarski, *Impact of microstructure on the thermoelectric properties of the ternary compound $Ce_3Cu_3Sb_4$* , Materials Characterization 123, 256 (2016)

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów i dyskusji wyników skaningowej mikroskopii elektronowej.

.....


Podpis

Katowice 25.04.2017

prof. dr hab. Józef Lełątko
Instytut Nauki o Materiałach
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Zakład Badań Strukturalnych
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

P. Witas, J. Goraus, P. Zajdel, K. Balin, J. Koperski, J. Lełątko, A. Ślebarski, *Impact of microstructure on the thermoelectric properties of the ternary compound $Ce_3Cu_3Sb_4$* , Materials Characterization 123 (2017) 256-263

mój udział polegał na pomocy w pomiarach SEM.



III. Podsumowanie

Rozprawę doktorską stanowi szereg publikacji naukowych dotyczących badań związków klatkowych typu $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, gdzie M to Ru, Rh i Co oraz $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$. W przypadku $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ położono szczególny nacisk na badania podstawowe w kontekście ciekawych własności fizycznych tych związków w zakresie niskich temperatur. Podejrzewano, że poprzez podstawianie atomów Ce atomami La, lub przyłożenie wysokiego ciśnienia uda się osiągnąć kwantowy punkt krytyczny. Jednocześnie przypuszczano, że mogą one wykazywać dobre własności termoelektryczne wynikające z silnych korelacji elektronowych. Celem rozprawy było więc rozszerzenie wiedzy na temat własności termodynamicznych, termoelektrycznych i struktury elektronowej tych związków. W przypadku materiału $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ i $\text{Ce}_3\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4$ skupiono się głównie na własnościach termoelektrycznych. Wcześniejsze doniesienia na temat stopu $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ sugerowały, że charakteryzuje się on umiarkowanymi własnościami termoelektrycznymi i nie jest szczególnie interesujący jako materiał z potencjałem aplikacyjnym. W niniejszej rozprawie postanowiono sprawdzić, czy domieszkowanie jest w stanie zmienić tą sytuację. Jednocześnie, niespójne wyniki prezentowane dotąd, zarówno w kontekście własności półprzewodnikowych $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, podstawowego stanu magnetycznego, jak i powtarzalności pomiarów termoelektrycznych, motywowały do weryfikacji istniejących wyników, zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie.

Nie stwierdzono obecności kwantowego punktu krytycznego w związkach $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$. W żadnym z materiałów nie zaobserwowano dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego, ani zachowania typowego dla nielandauowskiej cieczy Fermiego, zarówno podczas rozcieńczania $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ odpowiednikiem zawierającym lantan, jak również poprzez przyłożenie wysokiego ciśnienia w $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ i $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Badania szeregu $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ wykazały przejście od stanu sieci Kondo do stanu domieszki Kondo. Pokazano, że rozkład ładunku w komórce elementarnej $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ jest podobny dla $\text{M} = \text{Rh}$ i Co , natomiast różny w przypadku $\text{M} = \text{Ru}$, co sugeruje obecność innego typu wiązania. Kumulacja ładunku w klatkach zbudowanych przez atomy Sn_2 w $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ i $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ jest przyczyną deformacji tych klatek i w konsekwencji prowadzi do przejść strukturalnych dla tych związków. Dokładna analiza struktury pasmowej w pobliżu poziomu Fermiego pozwoliła na fenomenologiczne wyjaśnienie obserwowanych zmian wartości oporu $\frac{d\rho}{dT}|_{T=\text{const}}$ w szeregu $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$. Analiza pomiarów ciepła właściwego i podatności

magnetycznej potwierdziła, że lokalne pole krystaliczne w związkach $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ rozszczepia podstawowy zdegenerowany stan jonu Ce^{3+} na trzy dublety jako wynik tetragonalnej symetrii lokalnej pola wokół pozycji Ce.

Silne korelacje elektronowe w przypadku badanych związków $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ nie prowadzą do spodziewanej wysokiej termosily. Inaczej jest w przypadku związku $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, którego obiecujące parametry termoelektryczne są dobrym punktem wyjścia pod dalsze modyfikacje tego układu, co pokazano poprzez podstawianie atomów Cu atomami Ni. W przypadku $\text{Ce}_3\text{Cu}_{2.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_4$ określono wartość $ZT = 0.3$ w temperaturze 100°C , co stawia ten materiał obok materiałów obecnie wykorzystywanych komercyjnie (niezbędne są badania potwierdzające dalszy wzrost ZT w zakresie $T > 100^\circ\text{C}$).

IV. Bibliografia

- [1] S. Barth, H.R. Ott, F.N. Gygax, B. Hitti, E. Lippelt, A. Schenck, C. Baines, B. van den Brandt, T. Konter, S. Mango, Onset of Magnetic Correlations in CeAl_3 below 2 K, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 2991–2994. doi:10.1103/PhysRevLett.59.2991.
- [2] F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu_2Si_2 , *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1892–1896. doi:10.1103/PhysRevLett.43.1892.
- [3] P. Haen, J. Flouquet, F. Lapierre, P. Lejay, G. Remenyi, Metamagnetic-like transition in CeRu_2Si_2 , *J. Low Temp. Phys.* 67 (1987) 391–419. doi:10.1007/BF00710351.
- [4] H. v. Löhneysen, C. Pfleiderer, A. Schröder, O. Stockert, Non-Fermi-Liquid Behavior and Magnetic Fluctuations at the Quantum Phase Transition in $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$, *Acta Phys. Pol. B.* 32 (2001).
- [5] S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. Grosche, R. Haselwimmer, M. Steiner, E. Pugh, I. Walker, S. Julian, P. Monthoux, G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2 , *Nature.* 406 (2000) 587–592. doi:10.1038/35020500.
- [6] C. Petrovic, P.G. Pagliuso, M.F. Hundley, R. Movshovich, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, Z. Fisk, P. Monthoux, Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn_5 at 2.3 K, *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) L337–L342. doi:10.1088/0953-8984/13/17/103.
- [7] I.R. Walker, F.M. Grosche, D.M. Freye, G.G. Lonzarich, The normal and superconducting states of CeIn_3 near the border of antiferromagnetic order, *Phys. C Supercond.* 282–287 (1997) 303–306. doi:10.1016/S0921-4534(97)00267-0.
- [8] K. Andres, J.E. Graebner, H.R. Ott, 4f-Virtual-Bound-State Formation in CeAl_3 at Low Temperatures, *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 1779–1782. doi:10.1103/PhysRevLett.35.1779.
- [9] P. Coleman, Heavy Fermions: Electrons at the Edge of Magnetism, in: S.P. H. Kronmüller (Ed.), *Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2007: pp. 1–97. doi:10.1002/9780470022184.hmm105.

- [10] M. Szlawaska, Wybrane aspekty silnych korelacji elektronowych w związkach ceru i uranu Ce_2TSi_3 oraz U_2TSi_3 , gdzie $T = \text{Co, Ni, Rh}$ lub Ir , Wrocław, 2011.
- [11] J. Flouquet, J.C. Lasjaunias, J. Peyrard, M. Ribault, Low-temperature properties of CeAl_3 , J. Appl. Phys. 53 (1982) 2127–2130. doi:10.1063/1.330755.
- [12] M.I. Ignatov, A. V. Bogach, G.S. Burkhanov, V. V. Glushkov, S. V. Demishev, A. V. Kuznetsov, O.D. Chistyakov, N.Y. Shitsevalova, N.E. Sluchanko, Anomalous thermopower in heavy-fermion compounds CeB_6 , CeAl_3 , and $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$, J. Exp. Theor. Phys. 105 (2007) 58–61. doi:10.1134/S1063776107070138.
- [13] C.D. Bredl, S. Horn, F. Steglich, B. Lüthi, R.M. Martin, Low-Temperature Specific Heat of CeCu_2Si_2 and CeAl_3 : Coherence Effects in Kondo Lattice Systems, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1982–1985. doi:10.1103/PhysRevLett.52.1982.
- [14] A.T. Holmes, D. Jaccard, K. Miyake, Signatures of valence fluctuations in CeCu_2Si_2 under high pressure, Phys. Rev. B. 69 (2004) 24508. doi:10.1103/PhysRevB.69.024508.
- [15] S. Kittaka, Y. Aoki, Y. Shimura, T. Sakakibara, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, H. Ikeda, K. Machida, Multiband Superconductivity with Unexpected Deficiency of Nodal Quasiparticles in CeCu_2Si_2 , Phys. Rev. Lett. 112 (2014) 67002. doi:10.1103/PhysRevLett.112.067002.
- [16] Q. Si, S. Rabello, K. Ingersent, J. L. Smith, Locally critical quantum phase transitions in strongly correlated metals, Nature. 413 (2001) 804–808. doi:10.1038/35101507.
- [17] A. Schroder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, v. Lohneysen H., E. Bucher, R. Ramazashvili, P. Coleman, Onset of antiferromagnetism in heavy-fermion metals, Nature. 407 (2000) 351–5. doi:10.1038/35030039.
- [18] M. Pokharel, T. Dahal, Z. Ren, C. Opeil, Thermoelectric properties of nanocomposite heavy fermion CeCu_6 , J. Alloys Compd. 609 (2014) 228–232. doi:10.1016/j.jallcom.2014.04.139.
- [19] E. E. Havinga, K. H. J. Buschow, H. J. van Daal, The ambivalence of Yb in YbAl_2 and YbAl_3 , Solid State Commun. 13 (1973) 621–627. doi:10.1016/S0038-1098(73)80026-2.

- [20] L. H. Tjeng, S.-J. Oh, E.-J. Cho, H.-J. Lin, C. T. Chen, G.-H. Gweon, J.-H. Park, J. W. Allen, T. Suzuki, M. S. Makivić, D. L. Cox, Temperature dependence of the Kondo resonance in YbAl_3 , *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 1419–1422.
doi:10.1103/PhysRevLett.71.1419.
- [21] R.D. Schmidt, E.D. Case, G.J. Lehr, D.T. Morelli, Room temperature mechanical properties of polycrystalline YbAl_3 , a promising low temperature thermoelectric material, *Intermetallics*. 35 (2013) 15–24. doi:10.1016/j.intermet.2012.11.019.
- [22] G.R. Stewart, Z. Fisk, J.O. Willis, J.L. Smith, Possibility of coexistence of bulk superconductivity and spin fluctuations in UPt_3 , *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 679–682. doi:10.1103/PhysRevLett.52.679.
- [23] R.A. Fisher, S. Kim, B.F. Woodfield, N.E. Phillips, A.L. Giorgi, J.L. Smith, Specific heat of UPt_3 : Evidence for unconventional superconductivity, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 1411–1414. doi:10.1103/PhysRevLett.62.1411.
- [24] P. Goswami, A.H. Nevidomskyy, Topological Weyl superconductor to diffusive thermal Hall metal crossover in the B phase of UPt_3 , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 92 (2015) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.92.214504.
- [25] H.R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J.L. Smith, UPe_{13} : An unconventional actinide superconductor, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1595–1598.
doi:10.1103/PhysRevLett.50.1595.
- [26] Y. Shimizu, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi, K. Machida, Field-orientation dependence of low-energy quasiparticle excitations in the heavy-electron superconductor UPe_{13} , *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 1–6. doi:10.1103/PhysRevLett.114.147002.
- [27] W.J. de Haas, J. de Boer, G.J. van den Berg, The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures, *Physica*. 1 (1934) 1115–1124.
doi:10.1016/S0031-8914(34)80310-2.
- [28] J. Kondo, Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys, *Prog. Theor. Phys.* 32 (1964) 37–49. doi:10.1143/PTP.32.37.
- [29] L. Kouwenhoven, L. Glazman, Revival of the Kondo effect, *Phys. World*. 14 (2001) 33–38. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0104100>.

- [30] P.W. Anderson, Theory of localized magnetic states in metals, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1194. doi:10.1063/1.1708389.
- [31] J. Spalek, A. Ślebarski, What makes a Kondo insulator/semiconductor?, *J. Phys. Conf. Ser.* 273 (2011) 12055. doi:10.1088/1742-6596/273/1/012055.
- [32] N.S. Vidhyadhiraja, V.E. Smith, D.E. Logan, H.R. Krishnamurthy, Dynamics and transport properties of Kondo insulators, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 4045–4087. doi:10.1088/0953-8984/15/24/301.
- [33] Z. Fisk, J.L. Sarrao, S.L. Cooper, P. Nyhus, G.S. Boebinger, A. Passner, P.C. Canfield, Kondo insulators, *Phys. B Condens. Matter.* 223–224 (1996) 409–412. doi:10.1016/0921-4526(96)00136-6.
- [34] T.E. Mason, G. Aeppli, A.P. Ramirez, K.N. Clausen, C. Broholm, N. Stücheli, E. Bucher, T.T.M. Palstra, Spin gap and antiferromagnetic correlations in the Kondo insulator CeNiSn, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 490–493. doi:10.1103/PhysRevLett.69.490.
- [35] U. Stockert, P. Sun, N. Oeschler, F. Steglich, T. Takabatake, P. Coleman, S. Paschen, Giant isotropic Nernst effect in an anisotropic Kondo semimetal, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.117.216401.
- [36] A. Ślebarski, A. Jezierski, A. Zygmunt, S. Mähl, M. Neumann, G. Borstel, Effect of alloying on the electronic structure in CeNiSn, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 13551–13557. doi:10.1103/PhysRevB.54.13551.
- [37] B. Bucher, Z. Schlesinger, P.C. Canfield, Z. Fisk, Kondo coupling induced charge gap in Ce₃Bi₄Pt₃, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 522–525. doi:10.1103/PhysRevLett.72.522.
- [38] M.F. Hundley, P.C. Canfield, J.D. Thompson, Z. Fisk, J.M. Lawrence, Hybridization gap in Ce₃Bi₄Pt₃, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 6842–6845. doi:10.1103/PhysRevB.42.6842.
- [39] D.J. Kim, Z. Fisk, A Kondo insulating memristor, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 2012–2015. doi:10.1063/1.4733328.
- [40] A. Menth, E. Buehler, T.H. Geballe, Magnetic and semiconducting properties of SmB₆, *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 295–297. doi:10.1103/PhysRevLett.22.295.

- [41] G. Li, Z. Xiang, F. Yu, T. Asaba, B. Lawson, P. Cai, C. Tinsman, Two-dimensional Fermi surfaces in Kondo Insulator SmB_6 , *Science* 346 (2014) 1208–1212. doi:10.1126/science.1250366.
- [42] L. Jiao, S. Rößler, D.J. Kim, L.H. Tjeng, Z. Fisk, F. Steglich, S. Wirth, Additional energy scale in SmB_6 at low-temperature, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13762. doi:10.1038/ncomms13762.
- [43] M. Kasaya, F. Iga, K. Negishi, S. Nakai, T. Kasuya, A new and typical valence fluctuating system, YbB_{12} , *J. Magn. Magn. Mater.* 31–34 (1983) 437–438. doi:10.1016/0304-8853(83)90312-8.
- [44] K. Hagiwara, Y. Ohtsubo, M. Matsunami, S. Ideta, K. Tanaka, H. Miyazaki, J.E. Rault, P. Le Fèvre, F. Bertran, A. Taleb-Ibrahimi, R. Yukawa, M. Kobayashi, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Sumida, T. Okuda, F. Iga, S. Kimura, Surface Kondo effect and non-trivial metallic state of the Kondo insulator YbB_{12} , *Nat. Commun.* 7 (2016) 12690. doi:10.1038/ncomms12690.
- [45] M. Dzero, K. Sun, V. Galitski, P. Coleman, Topological Kondo Insulators, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 106408. doi:10.1103/PhysRevLett.104.106408.
- [46] Y. Nakajima, P. Syers, X. Wang, R. Wang, J. Paglione, One-dimensional edge state transport in a topological Kondo insulator, *Nat. Phys.* 12 (2015) 213–217. doi:10.1038/nphys3555.
- [47] D.J. Kim, J. Xia, Z. Fisk, Topological surface state in the Kondo insulator samarium hexaboride, *Nat. Mater.* 13 (2014) 466–470. doi:10.1038/nmat3913.
- [48] M.A. Ruderman, C. Kittel, Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons, *Phys. Rev.* 96 (1954) 99–102. doi:10.1103/PhysRev.96.99.
- [49] T. Kasuya, A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model, *Prog. Theor. Phys.* 16 (1956) 45–57. doi:10.1143/PTP.16.45.
- [50] K. Yosida, Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys, *Phys. Rev.* 106 (1957) 893–898. doi:10.1103/PhysRev.106.893.
- [51] P. Misra, *Heavy-Fermion Systems*, First, Elsevier, 2008.

- [52] S. Doniach, The Kondo lattice and weak antiferromagnetism, *Phys. B+C.* 91 (1977) 231–234. doi:10.1016/0378-4363(77)90190-5.
- [53] S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000. doi:10.1017/CBO9780511622540.
- [54] L.D. Landau, The theory of a Fermi liquid, *Sov. Phys. JETP.* 3 (1957) 920. doi:10.1016/B978-0-08-010586-4.50095-X.
- [55] A.A. Abrikosov, I.M. Khalatnikov, On a model for a non-ideal Fermi gas, *Sov. Phys. JETP.* 6 (1958) 888.
- [56] A.A. Abrikosov, I.M. Khalatnikov, Theory of The Fermi Liquid (The Properties of Liquid He^3 at Low Temperatures), *Sov. Phys. Uspekhi.* 1 (1958) 68–90. doi:10.1070/PU1958v001n01ABEH003086.
- [57] J. Wilks, Betts D., *An Introduction to Liquid Helium, Second*, Oxford University Press, 1989.
- [58] A.J. Schofield, Non-Fermi liquids, *Contemp. Phys.* 40 (1999) 95–115. doi:10.1080/001075199181602.
- [59] J.M. Luttinger, An Exactly Soluble Model of a Many-Fermion System, *J. Math. Phys.* 4 (1963) 1154–1162. doi:10.1063/1.1704046.
- [60] V. Mastropietro, D.C. Mattis, *The First 50 Years and Some New Directions*, World Scientific, Princeton, 2013.
- [61] P. Nozières, A. Blandin, Kondo effect in real metals, *J. Phys.* 41 (1980) 193–211. doi:10.1051/jphys:01980004103019300.
- [62] R.M. Potok, I.G. Rau, H. Shtrikman, Y. Oreg, D. Goldhaber-Gordon, Observation of the two-channel Kondo effect, *Nature.* 446 (2007) 167–171. doi:10.1038/nature05556.
- [63] E. Miranda, V. Dobrosavljevic, G. Kotliar, Kondo disorder: a possible route towards non-Fermi-liquid behaviour, *J. Phys. Condens. Matter.* 8 (1996) 9871–9900. doi:10.1088/0953-8984/8/48/014.
- [64] A.H. Castro Neto, G. Castilla, B.A. Jones, Non-Fermi Liquid Behavior and Griffiths Phase in f-Electron Compounds, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 3531–3534.

doi:10.1103/PhysRevLett.81.3531.

- [65] A. Tari, *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*, Imperial College Press, 2003.
- [66] J. Mulak, Crystal field effect and temperature dependence of paramagnetic susceptibility, *J. Less Common Met.* 121 (1986) 141–150. doi:10.1016/0022-5088(86)90522-9.
- [67] J.P. Remeika, G.P. Espinosa, A.S. Cooper, H. Barz, J.M. Rowell, D.B. McWhan, J.M. Vandenberg, D.E. Moncton, Z. Fisk, L.D. Woolf, H.C. Hamaker, M.B. Maple, G. Shirane, W. Thomlinson, A new family of ternary intermetallic superconducting/magnetic stannides, *Solid State Commun.* 34 (1980) 923–926. doi:10.1016/0038-1098(80)91099-6.
- [68] A.L. Cornelius, A.D. Christianson, J.L. Lawrence, V. Fritsch, E.D. Bauer, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, P.G. Pagliuso, Observation of field-induced single impurity behavior in the heavy fermion compound $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, *Phys. B Condens. Matter.* 378–380 (2006) 113–114. doi:10.1016/j.physb.2006.01.259.
- [69] E. Lyle Thomas, H.-O. Lee, A.N. Bankston, S. MaQuilon, P. Klavins, M. Moldovan, D.P. Young, Z. Fisk, J.Y. Chan, Crystal growth, transport, and magnetic properties of $\text{Ln}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ (Ln=La, Ce) with a perovskite-like structure, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1642–1649. doi:10.1016/j.jssc.2006.02.024.
- [70] U. Köhler, A.P. Pikul, N. Oeschler, T. Westerkamp, a M. Strydom, F. Steglich, Low-temperature study of the strongly correlated compound $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 386207. doi:10.1088/0953-8984/19/38/386207.
- [71] C.S. Lue, H.F. Liu, S.-L. Hsu, M.W. Chu, H.Y. Liao, Y.K. Kuo, Observation of a possible charge-density-wave transition in cubic $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 205120. doi:10.1103/PhysRevB.85.205120.
- [72] G.S. Nolas, G. a. Slack, D.T. Morelli, T.M. Tritt, a. C. Ehrlich, The effect of rare-earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 4002. doi:10.1063/1.361828.
- [73] Y. Lei, W. Jian-Sheng, Z. Lan-Ting, Effect of phonon scattering mechanisms on the lattice thermal conductivity of skutterudite-related compound, *Chinese Phys.* 13

- (2004) 516–521. doi:10.1088/1009-1963/13/4/018.
- [74] Zonggen Ding, Shu-Chuan Huang, D. Marcus, R.B. Kaner, Modification of bismuth telluride for improving thermoelectric properties, in: Eighteenth Int. Conf. Thermoelectr. Proceedings, ICT'99 (Cat. No.99TH8407), IEEE, 1999: pp. 721–724. doi:10.1109/ICT.1999.843487.
 - [75] Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M.P. Dariel, High performance n-type PbTe-based materials for thermoelectric applications, *Phys. B Condens. Matter.* 363 (2005) 196–205. doi:10.1016/j.physb.2005.03.022.
 - [76] T. Schröder, T. Rosenthal, N. Giesbrecht, M. Nentwig, S. Maier, H. Wang, G.J. Snyder, O. Oeckler, Nanostructures in Te/Sb/Ge/Ag (TAGS) Thermoelectric Materials Induced by Phase Transitions Associated with Vacancy Ordering, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 7722–7729. doi:10.1021/ic5010243.
 - [77] G. Tan, Y. Zheng, X. Tang, High thermoelectric performance of nonequilibrium synthesized $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ composite with multi-scaled nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 183904. doi:10.1063/1.4827555.
 - [78] K. Gaurav, S.K. Pandey, Efficiency calculation of a thermoelectric generator for investigating the applicability of various thermoelectric materials, *J. Renew. Sustain. Energy.* 9 (2017) 14701. doi:10.1063/1.4976125.
 - [79] B. Sherman, R.R. Heikes, R.W. Ure, Calculation of Efficiency of Thermoelectric Devices, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 1–16. doi:10.1063/1.1735380.
 - [80] W. Liu, Q. Jie, H.S. Kim, Z. Ren, Current progress and future challenges in thermoelectric power generation: From materials to devices, *Acta Mater.* 87 (2015) 357–376. doi:10.1016/j.actamat.2014.12.042.
 - [81] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C.-I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, *Nature.* 489 (2012) 414–418. doi:10.1038/nature11439.
 - [82] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, *Nature.* 508 (2014) 373–377. doi:10.1038/nature13184.

- [83] L.D. Zhao, H.J. Wu, S.Q. Hao, C.I. Wu, X.Y. Zhou, K. Biswas, J.Q. He, T.P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3346. doi:10.1039/c3ee42187b.
- [84] A. Mehdizadeh Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, T.M. Tritt, Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 97 (2015) 1–22. doi:10.1016/j.mser.2015.08.001.
- [85] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105–114. doi:10.1038/nmat2090.
- [86] G.D. Mahan, J.O. Sofo, The best thermoelectric., *Proc. Natl. Acad. Sci.* 93 (1996) 7436–7439. doi:10.1073/pnas.93.15.7436.
- [87] T.M. Tritt, Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, 2002: pp. 1–11. doi:10.1016/B0-08-043152-6/01822-2.
- [88] T.M. Tritt, Thermal conductivity, 2004. doi:10.1007/b136496.
- [89] M. Kasaya, K. Katoh, K. Takegahara, Semiconducting properties of the isomorphous compounds, $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ and $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Sb}_4$, *Solid State Commun.* 78 (1991) 797–800. doi:10.1016/0038-1098(91)90623-4.
- [90] S.H. Baek, H. Sakai, H. Lee, Z. Fisk, E.D. Bauer, J.D. Thompson, Crystal-electric-field effects and quadrupole fluctuations in $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ detected by Sb NQR, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 4–7. doi:10.1103/PhysRevB.82.035203.
- [91] S. Patil, Z. Hossain, P.L. Paulose, R. Nagarajan, L.C. Gupta, C. Godart, $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$: The first Ce-based semiconducting ferromagnet, *Solid State Commun.* 99 (1996) 419–422. doi:10.1016/0038-1098(96)00263-3.
- [92] P. Wachter, L. Degiorgi, G. Wetzel, H. Schwer, $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$: A semimetal with a spontaneous magnetic moment, *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 9518–9524. doi:10.1103/PhysRevB.60.9518.

- [93] U. Köhler, A.P. Pikul, N. Oeschler, T. Westerkamp, A.M. Strydom, F. Steglich, Low-temperature study of the strongly correlated compound $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 386207. doi:10.1088/0953-8984/19/38/386207.
- [94] Y. Ōdachi, C. Tonohiro, A. Thamizhavel, H. Nakashima, S. Morimoto, T.D. Matsuda, Y. Haga, K. Sugiyama, T. Takeuchi, R. Settai, M. Hagiwara, Y. Ōnuki, Magnetic properties of $\text{Ce}_3\text{T}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Pr}_3\text{T}_4\text{Sn}_{13}$ (T = Co and Rh) single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 249–251. doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.026.
- [95] J. Custers, M. Kriegisch, M. Müller, A. Thamizhavel, A.M. Strydom, S. Paschen, First order phase transitions in $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, *Phys. B Condens. Matter.* 403 (2008) 1312–1314. doi:10.1016/j.physb.2007.10.134.
- [96] M. Gamża, W. Schnelle, A. Ślebarski, U. Burkhardt, R. Gumeniuk, H. Rosner, Electronic structure and thermodynamic properties of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 395208. doi:10.1088/0953-8984/20/39/395208.
- [97] A. Ślebarski, J. Goraus, Electronic structure and crystallographic properties of skutterudite-related $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, *Phys. Rev. B.* 88 (2013) 155122. doi:10.1103/PhysRevB.88.155122.
- [98] Y. Zhang, M.S. Dresselhaus, Y. Shi, Z. Ren, G. Chen, High Thermoelectric Figure-of-Merit in Kondo Insulator Nanowires at Low Temperatures, *Nano Lett.* 11 (2011) 1166–1170. doi:10.1021/nl104090j.
- [99] T. Herrmannsdörfer, P. Fischer, P. Wachter, G. Wetzels, K. Mattenberger, Neutron diffraction investigation of magnetic ordering in $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, *Solid State Commun.* 112 (1999) 135–138. doi:10.1016/S0038-1098(99)00318-X.
- [100] K. Fess, W. Kaefer, C. Thurner, K. Friemelt, C. Kloc, E. Bucher, Magnetic and thermoelectric properties of $\text{R}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ (R=La, Ce, Gd, Er), *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2568. doi:10.1063/1.367018.
- [101] C.D.W. Jones, K.A. Regan, F.J. DiSalvo, $\text{Ce}_3\text{Cu}_x\text{Pt}_{3-x}\text{Sb}_4$: Modifying the properties of a Kondo insulator by substitutional doping, *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 5282–5286. doi:10.1103/PhysRevB.60.5282.
- [102] R. Skolozdra, M. Baran, A. Horyn, A. Szewczyk, Y. Gorelenko, H. Szymczak, R. Szymczak, Magnetic and Transport Properties of $\text{R}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ Compounds (R=La, Ce,

- Pr, Nd, and Sm), *Acta Phys. Pol. A.* 102 (2002) 429–435.
- [103] P.L. Paulose, S. Patil, Magnetoresistance of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$: Ferromagnetic semiconductor, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 5777. doi:10.1063/1.364664.
- [104] A.V. Morozkin, V.N. Nikiforov, N. Imaoka, I. Morimoto, Ce–Cu–Sb system at 670/870K, *J. Alloys Compd.* 422 (2006) L5–L8. doi:10.1016/j.jallcom.2005.12.010.
- [105] S. Broderick, V. Vescoli, B. Buschinger, W. Guth, O. Trovarelli, M. Weiden, L. Degiorgi, C. Geibel, F. Steglich, The zero-gap $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Sb}_{4-x}$ system: a transport, thermodynamic and optical study, *Solid State Commun.* 108 (1998) 463–467. doi:10.1016/S0038-1098(98)00375-5.
- [106] U. Köhler, Thermoelectric transport in rare-earth compounds, (2007) 174.
- [107] Y. Chen, Z. Weng, S. Michael, X. Lu, H. Yuan, High-pressure studies on heavy fermion systems, *Chinese Phys. B.* 25 (2016) 77401. doi:10.1088/1674-1056/25/7/077401.
- [108] Photo, (n.d.). www.ferrotec-global.com/img/tech/tech_2_2_main01.png.
- [109] L.D. Zhao, H.J. Wu, S.Q. Hao, C.I. Wu, X.Y. Zhou, K. Biswas, J.Q. He, T.P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, The Science of Thermoelectric Materials, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3346. doi:10.1039/c3ee42187b.
- [110] D.M. Rowe, *Thermoelectric Handbook*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.

V. Lista opublikowanych prac

1. A. Ślebarski, P. Witas, J. Goraus, L. Kalinowski, M. Fijałkowski, Electronic structure and low-temperature study of the $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, PHYSICAL REVIEW B 90 (2014), 075123
2. A. Ślebarski, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, P. Witas, Crystal electric field and the ground state properties of heavy fermion $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS 615 (2014), 921-928
3. P. Witas, L. Kalinowski, J. Goraus, M. Fijałkowski, A. Ślebarski, Thermoelectric properties of heavy fermion compound $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, ACTA PHYSICA POLONICA A 127 (2015), 309-311
4. A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, L. Kalinowski, M. Fijałkowski, Study of d-electron correlations in skutterudite-related $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ru}, \text{and Rh}$), PHYSICAL REVIEW B 91 (2015), 035101
5. J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, L. Kalinowski, Semiconducting behavior of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ revisited, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS 654 (2015), 410
6. A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, Electrical resistivity of the heavy-fermion-filled cage compound $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ru}$) under high pressure, PHYSICAL REVIEW B 92 (2015), 155136
7. A. Ślebarski, J. Goraus, M. M. Maśka, P. Witas, M. Fijałkowski, C. T. Wołowicz, Y. Fang, M. B. Maple, Effect of atomic disorder and Ce doping on superconductivity of $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$: Electric transport properties under high pressure, PHYSICAL REVIEW B 93 (2016), 245126
8. L. Kalinowski, J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, Doping effect on the electronic structure and thermodynamic properties in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, PHYSICAL REVIEW B 94 (2016), 235151
9. P. Witas, J. Goraus, P. Zajdel, K. Balin, J. Koperski, J. Lelątko, A. Ślebarski, Impact of microstructure on the thermoelectric properties of the ternary compound $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$, MATERIALS CHARACTERIZATION 123 (2016), 256